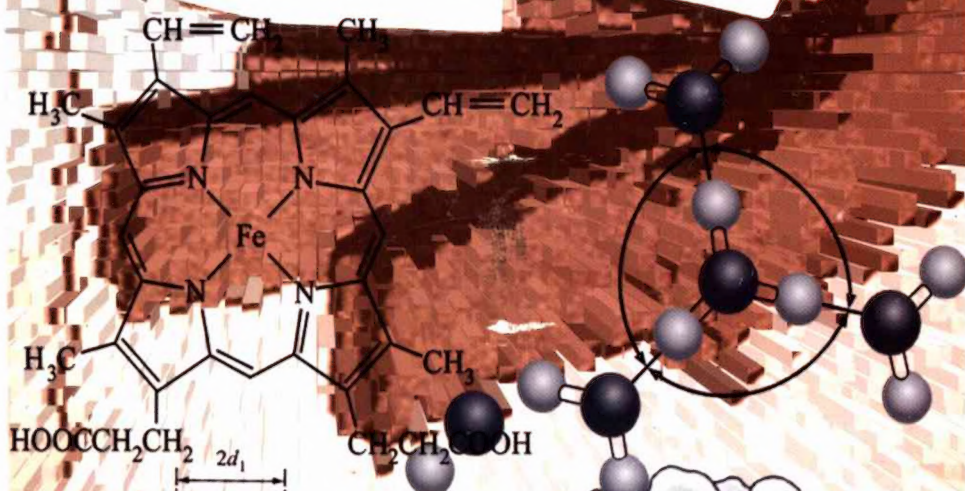




اصول شیمی تجزیه



داگلاس ای. اسکوگ، دونالد ام. وست،
اف. جیمز هالر



ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه،
مکتر محمد رضا حاج محمدی


اصول شیمی تجزیه

داگلاس ای. اسکوک، دونالد ام. وست، اف. جیمز هالر

ترجمه

دکتر عبدالرضا سلاجقه، دکتر محمد رضا حاج محمدی

مرکز نشر دانشگاهی، تهران

 انتشارات علمی کالج
سند چخ پاسداران مجتمع
تجاری کردستان طبقه همکف واحد ۱۶۱ و ۱۶۲
تلفن: ۳۲۳۷۲۳۷-۳۲۹۱۰۸۶ فاکس: ۳۲۳۵۷۹۶



اصول شیمی تجزیه
تألیف داگلاس ای. اسکوگ، دونالد ام. وست، اف. جیمز هالر
ترجمه دکتر عبدالرضا سلاجقه، دکتر محمدرضا حاج محمدی
ویراسته دکتر عبدالرضا سلاجقه
طراح جلد: نسرین صدری و انق سقلی
مرکز نشر دانشگاهی، تهران
چاپ اول ۱۳۸۳
تعداد ۲۰۰۰
لیتوگرافی: عابد
چاپ و صحافی: معراج
حق چاپ برای مرکز نشر دانشگاهی محفوظ است

فهرست نویسی، بیش از انتشار کتابخانه ملی جمهوری اسلامی ایران

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات قبلی.
عنوان اصلی: Analytical chemistry: an introduction, 6th ed.
۱. شیمی تجزیه - کیفی. الف. وست، دونالد M. West, Donald M. ب. هالر، جیمز.
Holler, F. James, ج. سلاجقه، عبدالرضا، ۱۳۱۴ - ، مترجم. د. حاج محمدی،
محمدرضا، ۱۳۲۶ - ، مترجم. ه. مرکز نشر دانشگاهی. و. عنوان.
QD۱۰۱/۲ عالف ۱۲۸۳
۵۴۳/۱
۱۲۸۳
کتابخانه ملی ایران
۳۴۷۷۳-۸۳م

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست

صفحه	عنوان
۱	پیشگفتار
۵	۱. مقدمه
۵	الف. نقش شیمی تجزیه در علوم
۶	ب. دسته‌بندی روشهای کمی تجزیه
۷	ج. مراحل در یک تجزیه کمی نوعی
۱۸	۲. برخی مفاهیم اساسی
۱۸	الف. برخی از واحدهای مهم اندازه‌گیری
۲۴	ب. محلولها و غلظت آنها
۳۳	ج. محاسبات استوکیومتری
۳۶	د. سؤالات و مسائل
۴۴	۳. شیمی محلول آبی
۴۴	الف. ترکیب شیمیایی محلولهای آبی
۵۱	ب. تعادل شیمیایی
۷۵	ج. سؤالات و مسائل
۷۹	۴. خطاها در تجزیه شیمیایی
۸۰	الف. تعریف اصطلاحات
۸۴	ب. خطاهای تصادفی
۹۱	ج. برخورد آماری با خطای تصادفی
۱۰۳	د. انحراف استاندارد نتایج محاسبه‌شده

۴. روشها برای گزارش داده‌های تجزیه‌ای
۴. و. سؤالات و مسائل
۱۰۷
۱۱۳
۵. ارزیابی داده‌های تجزیه‌ای
۵ الف. خطاهای سیستماتیک
۵ ب. کاربرد آمار در ارزیابی داده‌ها
۵ ج. سؤالات و مسائل
۱۱۸
۱۱۸
۱۲۵
۱۴۰
۶. روشهای وزن‌سنجی تجزیه
۶ الف. خواص رسوبها و واکنشگرهای رسوب‌دهنده
۶ ب. خشک‌کردن و اشتعال رسوبها
۶ ج. محاسبه نتایج از داده‌های وزن‌سنجی
۶ د. کاربرد روشهای وزن‌سنجی
۶ ه. سؤالات و مسائل
۱۴۶
۱۴۷
۱۶۵
۱۶۷
۱۷۰
۱۷۶
۷. کاربرد محاسبات تعادلی در سیستمهای پیچیده
۷ الف. روش سیستماتیک برای حل مسائل چند تعادلی
۷ ب. محاسبه انحلالپذیری با روش سیستماتیک
۷ ج. جداسازی یونها براساس تفاوتهای انحلالپذیری؛ جداسازی سولفیدها
۷ د. سؤالات و مسائل
۱۸۳
۱۸۴
۱۹۱
۲۰۲
۲۱۰
۸. اثر الکترولیتها بر تعادلهای شیمیایی
۸ الف. متغیرهایی که بر بزرگی اثر نمک مؤثرند
۸ ب. ضریب فعالیت
۸ ج. سؤالات و مسائل
۲۱۵
۲۱۵
۲۱۸
۲۲۸
۹. روشهای تیتراژ سنجی تجزیه
۹ الف. برخی از جنبه‌های عمومی تیتراژ سنجی حجمی
۹ ب. محلولهای استاندارد
۹ ج. محاسبات حجم‌سنجی
۲۳۰
۲۳۰
۲۳۲
۲۳۴

۲۴۵	۹. منحنی تیتراسیون در روشهای تیتراسنجی
۲۴۹	۹. ه. سؤالات و مسائل
۲۵۴	۱۰. نظریه تیتراسیونهای خنثی سازی
۲۵۴	۱۰. الف. محلولها و شناساگرها برای تیتراسیونهای اسید / باز
۲۵۹	۱۰. ب. منحنی تیتراسیون برای اسید قوی و باز قوی
۲۶۵	۱۰. ج. محلولهای بافر
۲۷۸	۱۰. د. منحنی تیتراسیون برای اسیدهای ضعیف
۲۸۳	۱۰. ه. منحنی تیتراسیون باز ضعیف
۲۸۷	۱۰. و. ترکیب محلولهای بافر به صورت تابع از pH
۲۸۹	۱۰. ز. سؤالات و مسائل
۲۹۷	۱۱. منحنی تیتراسیون اسیدهای چند عاملی و بازهای چند عاملی
۲۹۷	۱۱. الف. اسیدها و بازهای چند عاملی
۳۰۰	۱۱. ب. محاسبه pH محلولهای NaHA
۳۰۴	۱۱. ج. منحنی تیتراسیون برای اسیدهای چند عاملی
۳۱۲	۱۱. د. منحنی تیتراسیون برای بازهای چند عاملی
۳۱۴	۱۱. ه. ترکیب محلولهای یک اسید چند پروتونی به عنوان تابعی از pH
۳۱۷	۱۱. ف. سؤالات و مسائل
۳۲۲	۱۲. کاربرد تیتراسیونهای خنثی شدن
۳۲۲	۱۲. الف. واکنشگرها برای واکنشهای خنثی سازی
۳۳۰	۱۲. ب. کاربردهای نوعی تیتراسیونهای خنثی شدن
۳۳۸	۱۲. ج. سؤالات و مسائل
۳۴۷	۱۳. تیتراسنجی رسوبی
۳۴۷	۱۳. الف. منحنی تیتراسیون
۳۵۰	۱۳. ب. نقطه پایانی تیتراسیون نقره سنجی
۳۵۶	۱۳. ج. کاربرد محلولهای نقره نترات استاندارد
۳۵۶	۱۳. د. سؤالات و مسائل

۱۴. تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس
 ۱۴ الف. واکنشهای تشکیل کمپلکس
 ۱۴ ب. تیتراسیونهای با آمینوپلی کربوکسیلیک اسیدها
 ۱۴ ج. سؤالات و مسائل
۱۵. مقدمه‌ای بر الکتروشیمی
 ۱۵ الف. واکنشهای اکسایش / کاهش
 ۱۵ ب. سلول الکتروشیمیایی
 ۱۵ ج. پتانسیل الکتروود
 ۱۵ د. سؤالات و مسائل
۱۶. کاربرد پتانسیل الکتروود استاندارد
 ۱۶ الف. پتانسیل ترمودینامیکی سلول الکتروشیمیایی
 ۱۶ ب. محاسبه ثابت تعادل اکساکاهشی
 ۱۶ ج. منحنی تیتراسیون اکساکاهشی
 ۱۶ د. سؤالات و مسائل
۱۷. کاربرد تیتراسیونهای اکسایش / کاهش
 ۱۷ الف. واکنشگرهای اکسنده و کاهنده کمکی
 ۱۷ ب. کاربرد کاهنده‌های استاندارد
 ۱۷ ج. کاربرد اکسنده‌های استاندارد
 ۱۷ د. سؤالات و مسائل
۱۸. روشهای پتانسیل سنجی
 ۱۸ الف. اصول کلی
 ۱۸ ب. الکترودهای مرجع
 ۱۸ ج. پتانسیل اتصال مایع
 ۱۸ د. الکترودهای نشان‌دهنده
 ۱۸ هـ. دستگاه برای اندازه‌گیری پتانسیل سلول
 ۱۸ و. اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی مستقیم

۵۳۵	۱۸ ز. تیتراسیونهای پتانسیل سنجی
۵۳۷	۱۸ ح. سؤالات و مسائل
۵۴۳	۱۹. روشهای الکترووزنی و کولن سنجی
۵۴۳	۱۹ الف. تأثیر جریان بر پتانسیل سلول
۵۵۲	۱۹ ب. گزینش پذیری پتانسیل روشهای الکترولیتی
۵۵۴	۱۹ ج. روشهای وزنی الکتروشیمیایی تجزیه
۵۶۲	۱۹ د. روشهای کولن سنجی تجزیه
۵۷۴	۱۹ هـ. سؤالات و مسائل
۵۸۳	۲۰. مقدمه‌ای بر روشهای طیف بینی تجزیه
۵۸۴	۲۰ الف. خواص تابش الکترومغناطیسی
۵۸۸	۲۰ ب. طیف الکترومغناطیسی
۵۸۹	۲۰ ج. اجزای دستگاهها برای طیف بینی نوری
۶۱۱	۲۰ د. سؤالات و مسائل
۶۱۴	۲۱. نظریه طیف بینی جذب مولکولی
۶۱۴	۲۱ الف. اصطلاحات مورد استفاده در طیف بینی جذبی
۶۱۶	۲۱ ب. قانون بیر
۶۲۷	۲۱ ج. نظریه جذب مولکولی
۶۳۹	۲۱ د. سؤالات و مسائل
۶۴۴	۲۲. کاربردهای طیف بینی جذب مولکولی
۶۴۴	۲۲ الف. دستگاهها برای اندازه گیریهای جذب نوری
۶۵۴	۲۲ ب. طیف نورسنجی و نورسنجی فرابنفش / مرئی
۶۶۳	۲۲ ج. کاربردهای طیف بینی جذب زیرقرمز
۶۶۶	۲۲ د. خطاها در تجزیه اسپکتروفتومتری
۶۶۷	۲۲ هـ. سؤالات و مسائل
۶۷۶	۲۳. طیف بینی فلوئورسانی مولکولی
۶۷۶	۲۳ الف. نظریه فلوئورسانی مولکولی

۶۸۴	۲۳. ب. اثر غلظت بر روی شدت فلوئورسانی
۶۸۵	۲۳. ج. دستگاههای فلوئورسانی
۶۸۷	۲۳. د. کاربرد روشهای فلوئورسانی
۶۸۹	۲۴. ه. سؤالات و مسائل
۶۹۴	۲۴. طیف بینی اتمی
۶۹۵	۲۴. الف. منابع طیفهای اتمی
۶۹۶	۲۴. ب. طیف بینی اتمی براساس اتم سازی شعله ای
۷۲۰	۲۴. ج. طیف بینی اتمی با اتم سازهای گرمابرقی
۷۲۶	۲۴. د. روشهای نشر اتمی مبتنی بر منابع پلاسما
۷۳۱	۲۴. ه. سؤالات و مسائل
۷۳۶	۲۵. جداسازیهای تجزیه ای با استخراج و تبادل یونی
۷۳۷	۲۵. الف. جداسازی با استخراج
۷۴۳	۲۵. ب. جداسازی با تبادل یونی
۷۴۶	۲۵. ج. سؤالات و مسائل
۷۵۰	۲۶. مقدمه ای بر روشهای کروماتوگرافی
۷۵۰	۲۶. الف. توصیف عمومی کروماتوگرافی
۷۵۵	۲۶. ب. سرعت مهاجرت حل شده ها
۷۶۰	۲۶. ج. بازدهی ستونهای کروماتوگرافی
۷۶۸	۲۶. د. قدرت تفکیک ستون
۷۷۱	۲۶. ه. کاربردهای کروماتوگرافی
۷۷۴	۲۶. و. سؤالات و مسائل
۷۷۸	۲۷. کاربردهای کروماتوگرافی
۷۷۸	۲۷. الف. کروماتوگرافی گاز- مایع
۷۹۲	۲۷. ب. کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا
۸۱۰	۲۷. ج. مقایسه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با کروماتوگرافی گاز- مایع
۸۱۱	۲۷. د. سؤالات و مسائل

۸۱۵	۲۸. مواد شیمیایی، دستگاهها، و واحدهای عملیاتی شیمی تجزیه
۸۱۵	۲۸ الف. انتخاب و دستکاری و اکنشگرها و سایر مواد شیمیایی
۸۱۷	۲۸ ب. اندازه گیری جرم
۸۲۷	۲۸ ج. تجهیزات و دستکاریهای مربوط به توزین
۸۳۱	۲۸ د. تمیز کردن و علامتگذاری ظروف آزمایشگاهی
۸۳۲	۲۸ هـ. تبخیر مایعات
۸۳۳	۲۸ و. تجهیزات و دستکاریها برای صاف کردن و افروزش
۸۴۳	۲۸ ز. اندازه گیری حجم
۸۵۶	۲۸ ح. درجه بندی ظروف حجم سنجی
۸۶۰	۲۸ ط. دفتر یادداشت آزمایشگاه
۸۶۱	۲۸ ی. ایمنی در آزمایشگاه
۸۶۵	۲۹. روشهای برگزیده تجزیه ای
۸۶۷	۲۹ الف. روشهای وزن سنجی تجزیه
۸۷۲	۲۹ ب. تیتراسیونهای خنثی شدن
۸۸۲	۲۹ ج. تیتراسیونهای رسوبی
۸۸۴	۲۹ د. تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس با EDTA
۸۸۷	۲۹ هـ. تیتراسیونهای با پتاسیم پرمنگنات
۸۹۵	۲۹ و. تیتراسیونهای با ید
۸۹۸	۲۹ ز. تیتراسیونهای با سدیم تیوسولفات
۹۰۳	۲۹ ح. تیتراسیونهای با پتاسیم برمات
۹۰۵	۲۹ ط. روشهای پتانسیل سنجی
۹۱۱	۲۹ ی. روشهای الکترووزنی
۹۱۴	۲۹ ک. روشهای مبتنی بر جذب تابش
۹۱۹	۲۹ ل. طیف بینی اتمی
۹۲۲	۲۹ م. جداسازی کاتیونها با تبادل یونی
۹۲۵	پیوست ۱. ثابتهای حاصلضرب انحلال پذیری در 25°C
۹۲۹	پیوست ۲. ثابت تفکیک اسیدها در 25°C
۹۳۲	پیوست ۳. ثابتهای تشکیل در 25°C

- پیوست ۴. برخی از پتانسیل‌های استاندارد و فرمال الکترودها ۹۳۵
- پیوست ۵. استفاده از اعداد نمایی و لگاریتم ۹۴۲
- پیوست ۶. روش کمترین توانهای دوم برای استخراج منحنیهای درجه‌بندی ۹۴۷
- پیوست ۷. محاسبات حجم‌سنجی با استفاده از نرمالیده و وزن هم‌ارز ۹۵۲

پیشگفتار

چاپ ششم اصول شیمی تجزیه: یک مقدمه، مانند چاپهای قبلی متن خلاصه شده‌ای از کتاب درسی دیگر مؤلفان، مبانی شیمی تجزیه است. خوانندگان عمده چاپهای قبل این کتاب درسی دانشجویان رشته‌هایی مانند طب، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی، مهندسی و علوم طبیعی بوده‌اند که تنها شرکت آنها در شیمی تجزیه یک درس مقدماتی در یک نیمسال یا در یک چهارم سال در تجزیه کمی محدود می‌شود. این کتاب درسی همچنین در درس سال دوم کارشناسی برای دانشجویان با گرایش شیمی که در آن به تعدادی آزمایشهای آزمایشگاهی با جزئیات کم و برخورد توصیفی بیشتری با موضوعات پرداخته شده است به کار برده می‌شود. در نهایت از این کتاب درسی در دروس آزمایشگاهی سال اول کارشناسی استفاده شده است. این چاپ نیز برای خوانندگان طراحی شده است.

هدفها

هدف عمده این کتاب درسی ایجاد یک زمینه بسیار دقیق در آن اصول شیمیایی است که در شیمی تجزیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. هدف دوم پروراندن درک دانشجو از وظیفه شکل قضاوت در مورد صحت و دقت داده‌های تجربی است و اینکه نشان دهیم چگونه می‌توان این قضاوتها را با استفاده از روشهای آماری دقیقتر کرد. هدف سوم آشنا کردن دانشجو با گستره وسیعی از فنون جدید شیمی تجزیه است. هدف‌نهایی آموزش آن بخشی از مهارتهای آزمایشگاهی به دانشجویان است که به توانایی آنها در به دست آوردن داده‌های تجزیه‌ای با کیفیت بالا، اعتماد به نفس می‌بخشد.

محتوای کتاب

مطالب این کتاب جنبه‌های هم مبانی و هم عملی تجزیه شیمیایی را دربرمی‌گیرد. سه فصل اول مقدمه‌ای بر رشته شیمی تجزیه و مروری بر استوکیومتری بنیادی و شیمی تعادلی در اختیار می‌گذارد. سپس صحت، دقت و کاربردهای آماری در مورد برخورد با داده‌ها در فصلهای ۴ و ۵ بررسی می‌شود. فصل ۶ بازنگری خلاصه‌ای از نظریه و کاربرد روشهای وزن‌سنجی تجزیه در

اختیار می‌گذارد. سپس یک روش اسلوبمند برای حل مسائل تعادل‌های چندگانه و بررسی اثر الکترولیتها بر تعادلها در فصلهای ۷ و ۸ ارائه می‌شود. در فصلهای ۹ تا ۱۷ اصول نظری و عملی روشهای تیتراژ تیتراژ تجزیه را بررسی می‌کنیم. دو فصل بعدی به روشهای الکتروآنالیتیکی اختصاص یافته است. فصلهای ۲۰ تا ۲۴ مطالبی در روشهای طیف‌بینی مختلف تجزیه در اختیار می‌گذارند. در فصلهای ۲۵ تا ۲۷ جداسازیهای شیمیایی بررسی می‌شوند که در آنها فصل ۲۵ به استخراج و تبادل یونی و فصلهای ۲۶ و ۲۷ به کروماتوگرافی اختصاص یافته است. در نهایت، فصلهای ۲۸ و ۲۹ مباحث مربوط به وسایل و انجام عملیات تجزیه شیمیایی و روشهای کاری مبسوط برای انجام تجزیه‌های گوناگونی را در اختیار می‌گذارند.

ویژگیها

نکته‌های بسیاری در این کتاب درسی آورده شده‌اند تا به یادگرفتن کمک کنند و وسیله آموزشی چند منظوره‌ای در اختیار بگذارند.

سازماندهی

اصول شیمی تجزیه: یک مقدمه پیشرفتی تدریجی از موضوعات نظری به عملی در شیمی تجزیه در اختیار می‌گذارد. هر فصل به صورت یک واحد آموزشی تنظیم شده است؛ بسیاری از فصلها را می‌توان به صورت تنها و مستقل مطرح کرد و لذا مربی این امکان را دارد که با توجه به دقت و منابع، موضوعاتی را اضافه یا حذف کند.

سطح ریاضیات

به طور کلی، گسترش اصول نظری مبتنی بر جبر دبیرستانی است و به حساب دیفرانسیل و انتگرال نیازی نیست.

معادله‌های مهم

معادله‌هایی را که با اهمیت تشخیص داده‌ایم در کادر آمده است تا هم تأکیدی بر آنها باشد و هم مرور آنها آسانتر شود.

مثالهای حل شده

تعداد زیادی از مثالهای به دقت حل شده نقشی کمکی در درک اصول شیمی تجزیه دارند. این مثالها همچنین به عنوان الگوهایی برای سؤالات و مسائلی که در پایان هر فصل یافت می‌شوند عمل می‌کنند.

سؤالات و مسائل

مجموعه بزرگی از مسائل و سؤالات در پایان تمام فصلها، به استثنای فصل اول و دو فصل آخر گنجانده شده است. جواب تقریباً نیمی از مسائل و سؤالات در پایان کتاب آمده است.

نکته‌ها

یک سری از نکته‌های برجسته در داخل کادر در سرتاسر این کتاب یافت می‌شود. این نکته‌ها شامل استخراج معادلات، توضیح نکات نظری دشوار و کاربردهای جالب شیمی تجزیه در جهان امروزی است.

پیوستها و صفحات انتهایی

در این پیوستها، جدول ثابتهای تعادل و پتانسیلهای استاندارد آمده است. در اینجا مطالب مربوط به کاربرد اعداد نمایی و لگاریتم، روش کمترین توانهای دوم برای استخراج منحنیهای درجه‌بندی و محاسبات حجم‌سنجی با استفاده از نرمالیت و وزن هم‌ارز (اصطلاحاتی که در خود کتاب به کار گرفته نشده‌اند) نیز ضمیمه شده است. صفحات انتهایی یک نگاره تمام رنگی از شناساگرهای رنگی، یک تصویر رنگی از طیف الکترومغناطیسی، یک جدول از جرمهای اتمی، یک جدول از جرمهای مولی ترکیبات مورد توجه خاص در شیمی تجزیه در یک جدول تناوبی در اختیار می‌گذارند.

تغییرات در چاپ ششم

خوانندگان چاپ پنجم تغییرات زیادی را نه تنها در محتوی، بلکه در قالب و سبک چاپ ششم ملاحظه خواهند کرد.

فهرست مطالب

فصل آمار با افزایش بخشهای جدیدی که با مقایسه دو میانگین نمونه و یک میانگین نمونه با میانگین جمعیت سروکار دارد، تقویت شده است.

● چند استخراج معادله را در بخش نکته‌ها قرار داده‌ایم تا مربی در تعیین تکلیف مواد مختار باشد.

● بخشهای مختصری در اتم‌سازهای اتمی گرمابرقی و منابع پلازما اضافه کرده‌ایم.

● بخشهای در چاپ پنجم را که به کاربردهای کامپیوتری اختصاص یافته بود حذف کرده‌ایم، زیرا یک کتاب کمک آموزشی توسط یکی از مؤلفان اکنون در دسترس است که به دانشجو اجازه

می‌دهد تا بسیاری از محاسبات شیمی تجزیه را به سرعت و با دقت با مت‌کد^۱ که یک دفتر یادداشت ریاضی، ابزار محاسبه‌ای و معادله حل‌کن تجاری است، انجام دهد. این کتاب دانشجوی را با برنامه سینتاکس^۲ مورد نیاز برای انجام محاسبات آماری، حل سیستم معادلات تعادلی، انجام تجزیه کمترین توانهای دوم، تجزیه مخلوطهای چندجزئی با به کارگیری رگرسیون خطی چندگانه و انجام بسیاری از کارهای نموداری و محاسبه‌ای دیگر آشنا می‌سازد.

● تعدادی نکته جدید نیز اضافه کرده‌ایم که اکثر آنها چاشنی زیست طبی و زیست محیطی دارند. مثلاً، در فصل ۱ خلاصه‌ای از مراحل در یک تجزیه نوعی را آورده‌ایم که حالت بررسی موردی مسموم شدن تصادفی آهوان با یک علفکش را به خود می‌گیرد. اصول عیارگیری ایمن‌شناسی ذکر شده با جزئیات در نکته‌ای دیگر، مثالی عالی از کاربرد زیرکانه روشهای تعادلی برای تعیین بسیاری از آنالیت‌های مهم طبی را ارائه می‌کند. باز در نکته دیگری باران اسیدی و ظرفیت بافری دریاچه‌ها را بحث می‌کنیم.

این نکته‌ها و نکته‌های دیگر دانشجوی را با اهمیت شیمی تجزیه در رشته‌هایی مانند زیست‌شناسی، زیست شیمی، طب، فن‌آوری طبی، زمین‌شناسی و علوم زیست محیطی آشنا می‌سازند.

قالب و سبک

به کوشش خود ادامه داده‌ایم تا این کتاب بهتر قابل خواندن شود و مورد توجه دانشجویان قرار گیرد. در سرتاسر کتاب سعی کرده‌ایم تا از جملاتی کوتاه‌تر، کلماتی ساده‌تر و صدایی رساتر استفاده کنیم.

● تا حد امکان از کاربرد زبان نامفهوم و سر وازه‌ها دوری جسته‌ایم. استفاده از یادداشتهای حاشیه‌ای را برای تأکید بر تعریفها و مفاهیم برجسته توسعه داده‌ایم. این گونه یادداشتهای را همچنین برای شکلها و تصاویری از تجهیزات، یادداشتهای تاریخی و سوالات تفکرآمیز به کار برده‌ایم.

● مجموعه‌ای از صفحات رنگی اضافه کرده‌ایم تا تغییرات رنگی و ساز پدیده‌های مهم شیمیایی در شیمی تجزیه را نشان دهیم.

مقدمه

شیمی تجزیه شامل جداسازی، شناسایی و تعیین مقادیر نسبی اجزای سازنده نمونه‌ای از ماده است. تجزیه کیفی ماهیت شیمیایی آنالیت‌ها را مشخص می‌سازد. تجزیه کمی مقدار یک یا چند آنالیت را به صورت عددی به دست می‌دهد. بنابراین، قبل از اینکه بتوان یک تجزیه کمی انجام داد، اطلاعات کیفی مورد نیاز است. مرحله جداسازی معمولاً قسمتی الزامی از هر تجزیه هم کیفی و هم کمی است.

اجزای سازنده نمونه‌ای را که قرار است تعیین شوند اغلب آنالیت می‌نامند.

در این کتاب عمدتاً با روشهای کمی تجزیه و روشهای جداسازی تجزیه‌ای سر و کار داریم. با این حال، گاهی به روشهای کیفی نیز اشاره‌ای خواهیم داشت.

۱ الف. نقش شیمی تجزیه در علوم

شیمی تجزیه نقش اساسی در توسعه علوم بازی کرده است. مثلاً، در سال ۱۸۹۴ ویلهلم استوالد نوشت:

شیمی تجزیه، یا هنر شناسایی اجسام مختلف و تعیین اجزای سازنده آنها موقعیتی بارز در بین کاربردهای علوم دارد، زیرا ما را قادر می‌سازد به سؤالاتی جواب دهیم که هنگام به کارگیری فرایندهای شیمیایی برای هدفهای علمی و تکنیکی با آنها مواجه می‌شویم. اهمیت والای آن باعث شده است تا از اوایل تاریخچه شیمی به طور جدی پروراندده شود و اسناد آن شامل قسمت عمده‌ای از کارهای کمی است که در کل قلمرو علوم بخش شده است.

از سال ۱۸۹۴ شیمی تجزیه از هنر به صورت علم با کاربردهایی در صنعت، طب و تمام رشته‌های علوم درآمده است. برای توضیح این امر چند مثال را بررسی می‌کنیم. قسمت در میلیون هیدروکربنها، اکسیدهای نیتروژن، و کربن مونوکسید در گازهای خروجی از ماشینهای سواری مؤثر بودن وسایل کنترل مه‌دود را تعیین می‌کند. اندازه‌گیریهای کمی برای کلسیم یونیده در سرم خون به تشخیص مرض پاراتیروئید در اشخاص مریض کمک می‌کند. تعیین کمی محتوای نیتروژن مواد خوراکی محتوای پروتئین و لذا ارزش غذایی آنها را مشخص می‌سازد. تجزیه فولاد طی تولید آن، تنظیم غلظت عناصری مانند کربن، نیکل و کروم را برای تولید محصولی که استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و مفتولپذیری مورد نظر را داشته باشد، ممکن می‌سازد. مخازن گاز خانگی همواره برای محتوای مرکاپتان آنها نظارت می‌شوند تا مطمئن شویم که گاز یک بوی زننده کافی دارد تا هنگام نشت‌های خطرناک به صورت هشداردهنده عمل کند. کشاورزان امروزی کودها و برنامه‌های آبیاری خود را طوری تنظیم می‌کنند تا نیازهای متغیر گیاهان طی فصل رشد هماهنگی داشته باشند. کشاورزان نیازها را از تجزیه‌های کمی خود گیاهان و خاکی که گیاهان در آن رشد می‌کنند، تخمین می‌زنند.

اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای کمی همچنین نقشی اساسی در بسیاری از بخشهای پژوهشی در شیمی، زیست‌شیمی، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی و سایر علوم دارند. مثلاً، شیمیدان مکانیسم واکنشهای شیمیایی را از طریق بررسی سرعت واکنش مشخص می‌سازد. سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها یا تشکیل محصولات در یک واکنش شیمیایی از اندازه‌گیریهای کمی انجام شده در فواصل زمانی مختلف محاسبه می‌شود. تجزیه‌های کمی برای یونهای پتاسیم، کلسیم و سدیم در سیال بدن حیوانات به فیزیولوژی دان این اجازه را می‌دهند تا نقشی را که این یونها در رسانش علامتهای عصبی و انقباض یا انبساط عضلات بازی می‌کنند مطالعه کند. علوم مواد تا حد زیادی به تجزیه‌های کمی ژرمانیم و سیلیسیم بلورین در مطالعات آنها در رفتار وسایل نیم‌رسانا وابسته است. ناخالصیها در این وسایل در گستره غلظتی 10^{-10} تا 10^{-1} درصد قرار دارند. باستان‌شناسان منابع شیشه‌های آتشفشانی (ابسیدیان) را از غلظت عناصر کهاد نمونه‌های برداشته‌شده از مکانهای مختلف شناسایی می‌کنند. این اطلاعات به نوبت خود ردیابی راههای تجاری ماقبل تاریخ ابزار و وسایل جنگی ساخته‌شده از افسیدیان را ممکن می‌سازند. بسیاری از شیمیدانها و زیست‌شیمیدانها قسمت عمده‌ای از وقت خود را در آزمایشگاه به جمع‌آوری اطلاعات کمی درباره سیستمهای مورد نظر خود اختصاص می‌دهند. برای چنین پژوهشگرانی، شیمی تجزیه به عنوان وسیله‌ای برای کوششهای علمی آن به کار گرفته می‌شود.

۱. ب. دسته‌بندی روشهای کمی تجزیه

نتایج یک تجزیه کمی نوعی را از دو اندازه‌گیری محاسبه می‌کنیم. یکی وزن یا حجم نمونه مورد

تجزیه است. دیگری اندازه گیری کمیتی است که متناسب با مقدار آنالیت در نمونه است. مرحله دوم معمولاً آنالیز را کامل می کند. شیمی دانان روشهای تجزیه را برحسب ماهیت این اندازه گیری نهایی دسته بندی می کنند. در روش وزن سنجی، جرم آنالیت یا ترکیبی که از نظر شیمیایی به آن مربوط است، تعیین می شود. در روش حجم سنجی، حجم یک محلول حاوی واکنشگر کافی که به طور کامل با آنالیت واکنش می دهد، اندازه گیری می شود. روشهای الکتروآنالیتیکی شامل اندازه گیری خواص الکتریکی مانند پتانسیل، جریان، مقاومت و کمیت الکتریسته است. روشهای طیف بینی براساس اندازه گیریهای برهم کنش بین تابش الکترومغناطیسی و اتمها یا مولکولهای آنالیت یا براساس تولید چنین تابشی توسط آنالیتها استوارند. در نهایت، دسته ای از روشهای گوناگون را باید ذکر کرد. این روشها عبارت اند از اندازه گیری خواصی مانند نسبت جرم به بار (طیف سنجی جرمی)، سرعت واپاشی پرتوزایی، گرمای واکنش، سرعت واکنش، رسانندگی گرمایی، فعالیت نوری و ضریب شکست.

تعداد زیادی اندازه گیری به کار می بریم تا تجزیه ها را کامل کنیم.

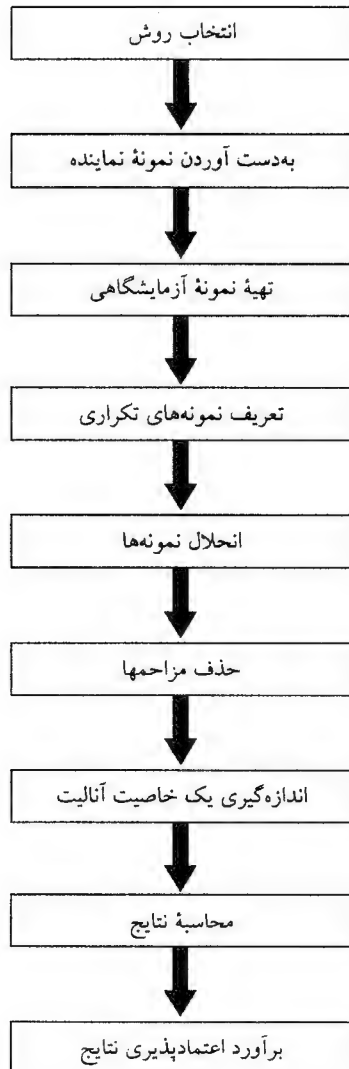
تابش الکترومغناطیسی عبارت است از تابش پرتو ایکس، فرابنفش، مرئی، زیرقرمز، ریزموج و فرکانس رادیویی.

۱ ج. مراحل در یک تجزیه کمی نوعی

تجزیه کمی نوعی شامل توالی مراحل نشان داده شده در شکل ۱-۱ است. در برخی موارد، می توان یک یا چند مرحله را حذف کرد. ولی معمولاً تمام مراحل نقشی مهم در موفقیت یک تجزیه بازی می کنند. در ۲۴ فصل اول این کتاب، توجه خود را روی سه مرحله آخر شکل ۱-۱ متمرکز می کنیم. در مرحله اندازه گیری، یکی از خواص فیزیکی ذکر شده در بخش ۱ ب را تعیین می کنیم. در مرحله محاسبه، مقدار نسبی آنالیت در نمونه را محاسبه می کنیم. در تخمین مرحله اعتمادپذیری کیفیت نتایج را ارزیابی می کنیم. حال هر یک از این مراحل را شرح می دهیم تا یک برداشت کلی از یک تجزیه کمی در اختیار شما قرار دهیم.

۱ ج - ۱. انتخاب روش تجزیه

انتخاب اینکه چه روشی به کار بریم تا یک مسئله تجزیه ای را حل کنیم، مرحله ای بسیار مهم در هر تجزیه کمی است. انتخاب معمولاً مشکل است و به تجربه و همچنین تا حدی به شم علمی شیمی دان نیاز دارد. یکی از ملاحظات مهم در گزینش روش، صحت مورد نیاز است. متأسفانه،



شکل ۱-۱. مراحل در یک تجزیه کمی

اعتمادپذیری زیاد همیشه مستلزم صرف وقت و هزینه زیاد است. روش برگزیده اغلب مصالحه‌ای بین صحت و اقتصاد است.

ملاحظه دوم در ارتباط با عامل اقتصاد، تعداد نمونه‌های مورد تجزیه است. در صورتی که تعداد زیادی نمونه موجود باشد، می‌توان وقت زیادی صرف اعمال مقدماتی مانند سوارکردن و

درجه‌بندی دستگاهها و وسایل و تهیه محلولهای استاندارد کرد. از طرف دیگر، در صورتی که تنها یک نمونه تک یا تعداد کمی نمونه داشته باشیم، مصلحت‌آمیزتر آن است روشی انتخاب کنیم تا از این مراحل مقدماتی دوری جویم تا آنها را به حداقل برسانیم. در نهایت، انتخاب اینکه چه روشی به کار بریم، همیشه تحت تأثیر پیچیدگی نمونه مورد تجزیه و تعداد اجزای موجود در ماتریس نمونه قرار دارد.

ماتریس یا ماتریس نمونه محیط حاوی آنالیت است.

۱ ج - ۲. نمونه‌برداری

به منظور تولید اطلاعات با معنی، تجزیه باید روی نمونه‌ای انجام شود که ترکیب آن دقیقاً نماینده ترکیب توده‌ای از ماده باشد که نمونه از آن برداشته شده است. در صورتی که توده بزرگ و ناهمگن باشد، کوشش زیادی لازم است تا یک نمونه نماینده برداشته شود. مثلاً یک واگن قطار حاوی ۲۵ تن کانی نقره را در نظر بگیرید. فروشنده و خریدار باید روی ارزش محموله براساس عمدتاً محتوای نقره آن توافق کنند. کانی خود ذاتاً ناهمگن و متشکل از تکه‌های با اندازه‌های مختلف و همچنین محتوای نقره متغیر است. تعیین عیار واقعی این محموله روی نمونه‌ای انجام می‌شود که وزن آن حدود یک گرم است. برای اینکه تجزیه با معنی باشد، این نمونه کوچک باید ترکیبی داشته باشد که نماینده ۲۵ تن (یا تقریباً 22700000 g) کانی در محموله باشد. وظیفه نمونه‌بردار این است که 1 g از ماده را طوری دقیق بردارد که منعکس‌کننده ترکیب میانگین تقریباً 23000000 g نمونه توده باشد. به دست آوردن چنین نمونه نماینده‌ای یک وظیفه مشکل است که به دستکاری دقیق و سیستماتیک کل محموله نیاز دارد.

تعیین معیار فرایند تعیین این امر است که چه مقدار از یک نمونه معین ماده‌ای است که با نام آن نشان داده شده است. مثلاً، یک آلیاژ روی برای محتوای روی آن تعیین معیار می‌شود.

حل بسیاری از مسائل نمونه‌برداری ساده‌تر از مسئله‌ای است که هم‌اکنون شرح داده شد. با این حال، شیمیدان باید مطمئن باشد که نمونه آزمایشگاهی نماینده کل است قبل از اینکه تجزیه را شروع کند.

۱ ج - ۳. تهیه یک نمونه آزمایشگاهی

اغلب بعد از نمونه‌برداری، مواد جامد آسیاب می‌شوند تا اندازه ذره کاهش یابد، مخلوط می‌شوند تا از همگن مطمئن شویم، و قبل از شروع تجزیه برای زمانهای متفاوتی ذخیره

می‌شوند. طی هر یک از این مراحل، بسته به رطوبت محیط، جذب یا واجذب آب ممکن است تحقق یابد. از دست دادن یا جذب آب ترکیب دقیق شیمیایی جامدات را تغییر می‌دهد. بنابراین، بهتر است نمونه‌ها به‌دقت در آغاز هر تجزیه خشک شوند. یا اینکه، محتوای نم نمونه را می‌توان در زمان تجزیه در یک روش تجزیه‌ای، جداگانه تعیین کرد.

۱ ج - ۴. تعیین نمونه‌های تکراری

اکثر تجزیه‌های شیمیایی روی نمونه‌های تکراری انجام می‌شود که جرم یا حجم آنها توسط اندازه‌گیریهای دقیق با یک ترازوی تجزیه یا با یک وسیله حجم‌سنجی دقیق تعیین شده است. به‌دست آوردن داده‌های تکراری روی نمونه‌ها کیفیت نتایج را بهبود می‌بخشد و معیاری از اعتمادپذیری آنها در اختیار می‌گذارد.

دستور کار مفصل فنون برای اندازه‌گیری جرم یا حجم نمونه‌ها در بخشهای ۲۸ ب و ۲۸ ز آمده است.

نمونه‌های تکراری قسمتهایی از یک ماده با اندازه تقریباً یکسان هستند که در زمان یکسان و به طریق یکسانی در یک روش کار تجزیه‌ای مورد عمل قرار می‌گیرند.

۱ ج - ۵. تهیه محلول نمونه

اکثر تجزیه‌ها روی محلولهای نمونه انجام می‌شوند. به‌طور ایده‌آل، حلال باید کل نمونه (نه فقط آنالیت) را به‌سرعت حل کند. شرایط انحلال باید به حد کافی ملایم باشد تا اتلاف آنالیت نتواند روی دهد. متأسفانه، بسیاری از موادی که باید تجزیه شوند، در حلالهای متداول حل نمی‌شوند. مثالها عبارت‌اند از کانیهای سیلیکاتی، بسپارهای با وزن مولکولی زیاد، یا نمونه‌های بافت حیوانی. تبدیل آنالیت در چنین موادی به شکل انحلالپذیر می‌تواند مشکل و یک وظیفه وقت‌گیر باشد. روشهایی برای تجزیه و انحلال نمونه‌ها در قسمتهای مختلف فصل ۲۹ آمده است.

۱ ج - ۶. حذف مزاحمها

تعداد کمی خواص شیمیایی یا فیزیکی مهم در تجزیه شیمیایی برای یک گونه شیمیایی تک منحصر به فرد است. در عوض، واکنشهای به کار رفته و خواص اندازه‌گیری‌شده ویژه گروهی از عناصر یا ترکیبات است. این نبود واکنشها و خواص واقعاً ویژه، پیچیدگی یک تجزیه را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. تجزیه‌گر باید روشی را ابداع کند که به‌طور مؤثری گونه مورد نظر را از تمام گونه‌های دیگر در نمونه که می‌توانند بر اندازه‌گیری نهایی تأثیر بگذارند، جدا کند. اجسامی

که از اندازه گیری مستقیم غلظت آنالیت جلوگیری می کنند، مزاحم نامیده می شوند. مهم است که مزاحمها قبل از مرحله اندازه گیری نهایی در اکثر تجزیه ها جدا شوند. هیچ قواعد فوری و محکمی نمی توان برای حذف مزاحمها ارائه کرد. حل این مسئله می تواند مشکلترین جنبه یک تجزیه باشد. روشهای جداسازی در فصلهای ۲۵ تا ۲۷ تشریح شده است.

فنون یا واکنشهایی که برای تنها یک گونه یا آنالیت تک خوب کار می کنند ویژه نامیده می شوند. فنون یا واکنشهایی که برای تنها چند آنالیت خوب کار می کنند گزینشی اند.

۱ ج - ۷. درجه بندی و اندازه گیری

تمام نتایج تجزیه ای به یک اندازه گیری نهایی X یک خواص فیزیکی آنالیت وابسته اند. این خاصیت باید به طریقی معلوم و تکرارپذیر با غلظت c_A آنالیت تغییر کند. اغلب خاصیت فیزیکی اندازه گیری شده با غلظت نسبت مستقیم دارد. یعنی،

$$c_A = kX$$

که در آن k یک ثابت تناسب است. با دو استثنا، روشهای تجزیه ای به تعیین تجربی k با استانداردهای شیمیایی که c_A آنها معلوم است، نیاز دارند. دو استثنا عبارت اند از روشهای وزن سنجی تشریح شده در فصل ۶ و روشهای کولن سنجی تشریح شده در فصل ۱۹ باشد. فرایند تعیین k در اکثر تجزیه ها یک مرحله مهم است و درجه بندی نامیده می شود.

در صورت امکان استانداردها برای درجه بندی باید مانند ماتریس نمونه های مورد تجزیه ساخته شوند.

تنها روشهای وزن سنجی و کولن سنجی به مرحله درجه بندی نیازی ندارند.

۱ ج - ۸. محاسبه نتایج

محاسبه غلظت آنالیتها از داده های تجربی، به ویژه با ماشینهای حساب یا رایانه های جدید، کاری سراسر است و ساده است. چنین محاسباتی براساس داده های تجربی خام جمع آوری شده در مرحله اندازه گیری، استوکیومتری واکنش شیمیایی مورد نظر و ضرایب دستگاهی استوارند. این محاسبات در سرتاسر این کتاب آمده اند.

۱ ج - ۹. ارزیابی نتایج و برآورد اعتمادپذیری آنها

نتایج تجزیه ای بدون برآورد اعتمادپذیری آنها ناکامل اند. در صورتی که قرار است داده ها با ارزش

باشند، تجزیه‌گر باید معیاری از عدم قطعیت‌های همراه با نتایج محاسبه‌شده را در اختیار بگذارد. روش‌های مفصل برای انجام این مرحله نهایی مهم در فرایند تجزیه‌ای در فصل‌های ۴ و ۵ آمده است.

نکته ۱-۱

کشتن گوزن: مورد پژوهشی نشان‌دهنده استفاده از شیمی تجزیه در حل مسائل سم‌شناختی

ابزار جدید شیمی تجزیه برای کارهای متنوعی در بررسی‌های کشاورزی و زیست‌محیطی به کار گرفته می‌شوند. در این مورد یک کار پژوهشی را شرح می‌دهیم که در آن تجزیه کمی برای تعیین عاملی که باعث مرگ تعدادی از گوزن‌های دم‌سفید در یک ناحیه طبیعت وحشی شد، به کار رفت. ابتدا با شرح مسئله شروع می‌کنیم و سپس نشان می‌دهیم که چگونه مراحل نشان داده‌شده در شکل ۱-۱ برای حل مسئله تجزیه‌ای به کار گرفته شد.

مسئله

حادثه هنگامی رخ داد که نگهبان جنگل یک گوزن دم‌سفید را نزدیک دریاچه‌ای در پارک ایالتی مرده یافت. نگهبان جنگل از یک شیمیدان در آزمایشگاه تشخیص دامپزشکی کمک طلبید تا او را در کشف علت مرگ گوزن یاری دهد تا بتواند از کشتن بیشتر گوزن‌ها جلوگیری کند.

نگهبان و شیمیدان از مکانی که در آن لاشه کاملاً تجزیه‌شده گوزن یافت شده بود، بازدید کردند. به علت حالت پیشرفته تجزیه، هیچ نمونه بافت تازه‌ای را نتوانستند جمع‌آوری کنند. چند روز بعد از بازدید، نگهبان دو گوزن مرده را تقریباً در همان مکان یافت. شیمیدان به آن مکان رفت، گوزن را برای انتقال به آزمایشگاه خود روی ماشین باری گذاشت، و شیمیدان و نگهبان بررسی دقیقی از محیط اطراف به عمل آوردند. احتمالاً کلیدی را می‌توان یافت تا به تعیین علت مرگ‌ها کمک کند.

جستجو حدود دو هکتار از محیط اطراف دریاچه را شامل می‌شد. بررسی‌کنندگان مشاهده کردند که علف‌های نزدیک به تیرهای خط برق پژمرده و بی‌رنگ شده بودند. آنها حدس زدند که علف‌کشی روی علف‌ها به کار گرفته شده است. آرسنیک یک جزء سازنده هر علف‌کش به صورت یکی از شکل‌های مختلف مانند آرسنیک تری‌وکسید، سدیم آرسنیت، مونوسدیم متان‌آرسنات، یا دی‌سدیم متان‌آرسنات است. ترکیب آخری نمک دی‌سدیم متان‌آرسنیک اسید، $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ، است که در آب بسیار انحلالپذیر است و لذا به عنوان عامل فعال در بسیاری از علف‌کش‌ها به کار می‌رود. فعالیت

علف‌کشی دی‌سدیم متان‌آرسنات به علت واکنش‌پذیری آن با گروه‌های سولفیدریل (S-H) در آمینواسید سیستئین است. هنگامی که سیستئین در آنزیم‌های گیاهی با ترکیبات آرسنیکی واکنش می‌دهد، عمل آنزیم متوقف می‌شود و گیاه عملاً می‌میرد. متأسفانه، اثرهای شیمیایی مشابهی در حیوانات نیز رخ می‌دهد. لذا بررسی‌کنندگان نمونه‌هایی از علف‌های بی‌رنگ مرده جمع‌آوری کردند تا بتوانند همراه با نمونه‌های گرفته‌شده از اعضای لاشه‌گوزن مورد آزمون قرار دهند. آنها امیدوار بودند نمونه‌ها را برای تأیید وجود آرسنیک (در صورت موجود بودن) برای تعیین غلظت آن در نمونه‌ها تجزیه کنند.

انتخاب روش

یک روش متداول برای تعیین آرسنیک در نمونه‌های زیست‌شناختی در مقالهٔ مجمع رسمی شیمی‌دانان تجزیه (AOAC) یافت می‌شود [۱]. این روش شامل تقطیر آرسنیک به صورت آرسین است که سپس توسط اندازه‌گیری‌های رنگ‌سنجی تعیین می‌شود.

به‌دست آوردن نمونه‌های نماینده

در آزمایشگاه، گوزن قطعه‌قطعه و کلیه‌ها برای تجزیه خارج شد. کلیه‌ها به این علت خارج شدند که عامل بیماری‌زای (آرسنیک) مشکوک به سرعت از طریق مجاری ادرار، جایی که آرسنیک تغلیظ می‌شود، از بدن حیوان خارج می‌گردد.

تهیه نمونه آزمایشگاهی

هر کلیه به چند تکه بریده و در یک مخلوط‌کن با سرعت زیاد خرد شد. این مرحله اندازه‌قطعات بافت را کاهش داد و نمونه آزمایشگاهی را همگن کرد.

تعیین نمونه‌های تکراری

سه نمونه ۱۰ گرمی از بافت همگن‌شده از هر گوزن در بوت‌های چینی قرار داده شد. هر بوت به احتیاط روی یک شعلهٔ باز گرما داده شد تا نمونه دیگر دود نکرد. سپس بوت به سرد شد. بوت در یک کوره در دمای اتاق قرار داده شد، سپس در کوره تا 555°C گرما داده شد و برای دو ساعت در کوره باقی ماند. این فرایند را خاکسترسازی خشک می‌نامند. خاکسترسازی خشک آنالیت را عاری از مادهٔ آلی می‌سازد و هرگونه آرسنیک موجود را به As_2O_5 تبدیل می‌کند. نمونه‌های علف بی‌رنگ‌شده به طریق مشابه مورد عمل قرار گرفتند تا برای حل شدن آماده شوند.

انحلال نمونه‌ها

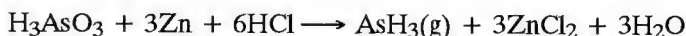
جامد خشک موجود در هر بوته نمونه در HCl رقیق حل شد که در اثر آن As_2O_5 به H_3AsO_4 انحلالپذیر تبدیل گردید.

حذف مزاحمها

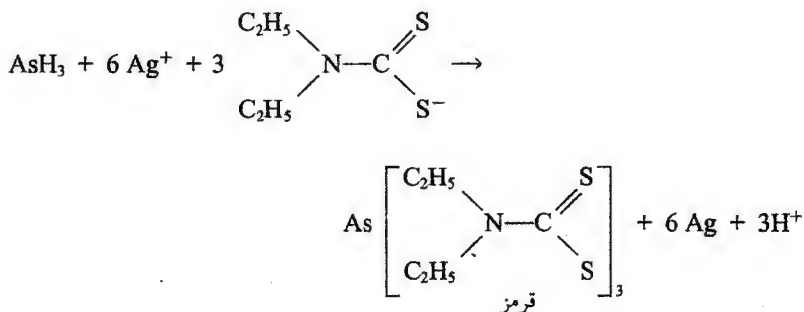
آرسنیک را می‌توان با تبدیل کردن آن به آرسین از سایر اجسامی که ممکن است تداخل کنند جدا کرد. AsH_3 ، یک گاز بی‌رنگ سمی هنگامی آزاد می‌شود که محلول H_3AsO_4 با روی مورد عمل قرار گیرد. محلولهای حاصل از گوزن و نمونه‌های علف با Sn^{2+} ترکیب شدند و مقدار کمی یون یدید اضافه شد تا کاهش H_3AsO_4 به H_3AsO_3 را بر طبق واکنش زیر کاتالیز کند:



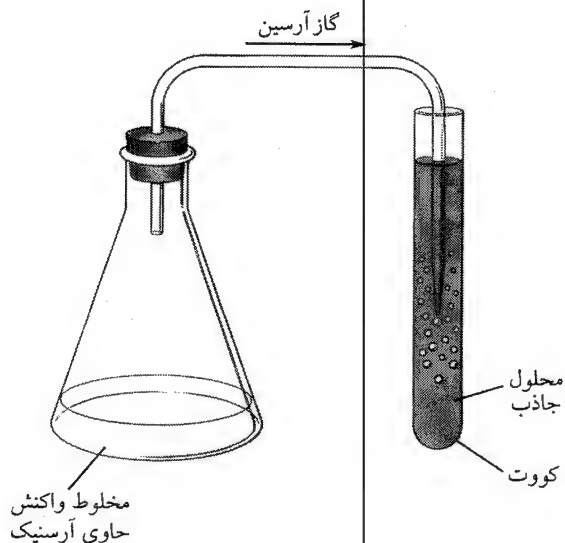
سپس H_3AsO_3 با افزایش فلز روی به صورت زیر به AsH_3 تبدیل شد:



کل واکنش در بالنهای مجهز به یک درپوش و لوله‌های انتقال انجام شد به نحوی که گاز آرسین را بتوان در یک محلول جاذب نشان داده شده در شکل ۱-الف جمع‌آوری کرد. با این آرایش مطمئن می‌شویم که مزاحمها در بالن واکنش باقی می‌مانند و تنها آرسین جاذب در ظروف شفاف به نام کووت جمع‌آوری می‌شود. همچنان که آرسین به درون محلول در کووت می‌جوشد، با نقره دی‌اتیل دی‌تیو-کربامات واکنش می‌دهد تا یک ترکیب کمپلکس بر طبق معادله زیر تشکیل دهد.



علاوه بر بالنهای حاوی نمونه‌های گوزن و علف، چند بالن حاوی غلظتهای معلومی از آرسنیک و همچنین بالن حاوی تنها واکنشگر و نه آرسنیک تهیه شد. چنین نمونه‌ای را



شکل ۱-الف. مولد آرسین

شاهد می‌نامند. مقادیر آرسین جمع‌آوری شده از این بالن‌ها به عنوان استاندارد برای مقایسه با نمونه‌های مجهول از گوزن و علف به کار گرفته شد.

اندازه‌گیری مقدار آنالیت

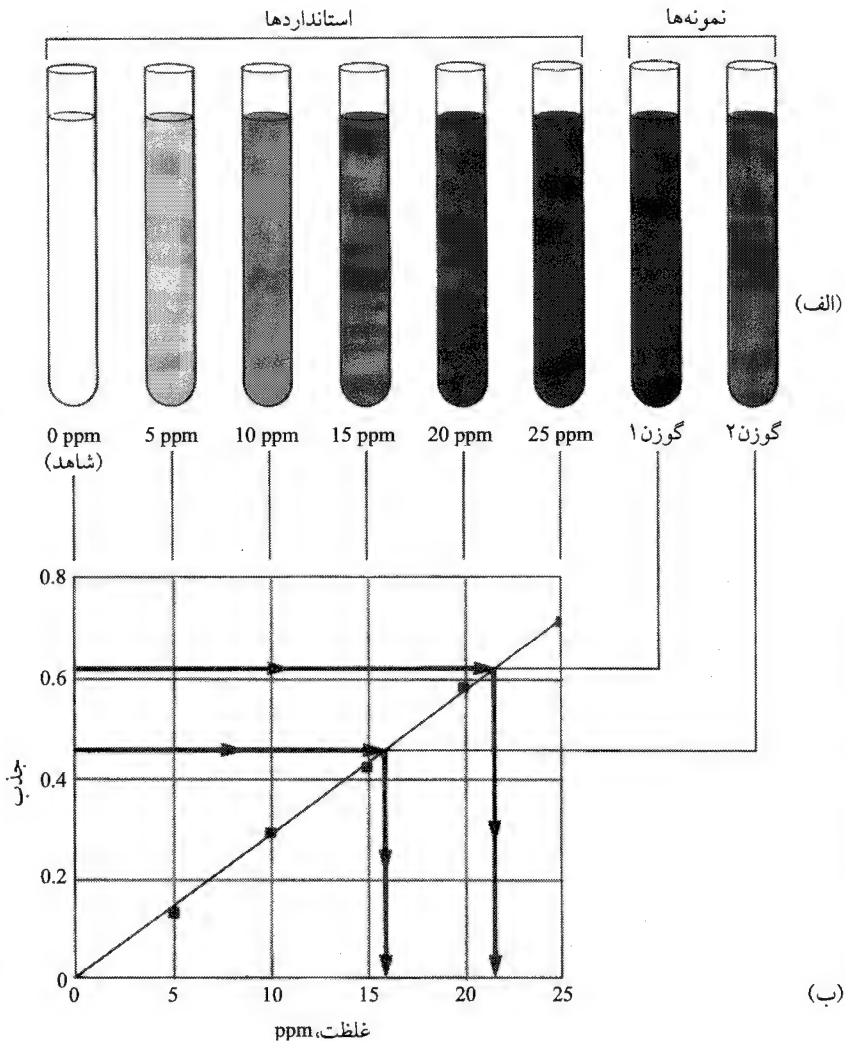
کمپلکس به شدت رنگی آرسنیک که به صورت حبابهای آرسین به درون محلول پیریدین دی‌اتیل دی‌تیوکربامات تشکیل می‌شود، نور را در طول موج 535 nm جذب می‌کند. میزان جذب نور را می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت گونه جاذب با وسیله‌ای به نام طیف نورسنج به کار برد. مشخصات این وسایل و کاربرد آنها در اندازه‌گیریهای کمی غلظت به طور مفصل در فصل ۲۲ بحث شده است.

کووتهای حاوی کمپلکس رنگی جاذب آرسین در شکل ۱-ب، الف نشان داده شده است. به طوری که می‌توان مشاهده کرد، شدت رنگ محلولها متناسب با مقدار آرسنیک در نمونه‌هاست. تجزیه‌گر کووته‌ها را به درون یک طیف نورسنج (شکل ۱-۲۲) قرار می‌دهد و عدد (جذب) نماینده شدت رنگ هر یک از محلولها را می‌خواند.

محاسبه غلظت

جذبها برای محلولهای حاوی غلظتهای معلومی از آرسنیک رسم می‌شوند تا یک منحنی درجه‌بندی از جذب در برابر غلظت مانند آنچه که در شکل ۱-ب، ب نشان داده

شده است، تولید شود. خطوط عمودی بین شکل ۱-ب الف و شکل ۱-ب ب همخوانی بین هر محلول و نقطه مربوط رسم شده روی هر نمودار را نشان می‌دهد. شدت رنگ هر محلول یا عدد رسم شده روی محور عمودی منحنی درجه بندی نشان داده شده است. غلظت آرسنیک برحسب قسمت در میلیون در هر محلول استاندارد متناظر با خطوط توری عمودی منحنی درجه بندی نشان داده شده است. سپس منحنی برای تعیین غلظت محلولهای مجهول توسط مشاهده جذب مجهولات روی محور



شکل ۱-ب.

جذب نمودار و خواندن غلظت متناظر روی محور غلظت به کار برده می شود. خطوطی که از کووتها به منحنی درجه بندی منتهی می شوند نشان می دهند که چگونه این روش برای نمونه های برداشته شده از کلیه گوزنها انجام شده است. غلظت آرسنیک در گوزنها روی محور غلظت به ترتیب برابر با ۱۶ ppm و ۲۲ ppm به دست آمد.

آرسنیک در یافت کلیه حیوانات در سطح بیش از ۱۰ ppm سمی است، لذا احتمال داشت که گوزنها با خوردن ترکیب آرسنیک کشته شده باشند. آزمایشها همچنین نشان دادند که نمونه های علف محتوی تقریباً ۶۰۰ ppm آرسنیک بودند. از این سطح زیاد آرسنیک نتیجه می شود که علف با یک علف کش آرسنیکی سمپاشی شده بود. پژوهشگران نتیجه گرفتند که گوزنها احتمالاً در نتیجه خوردن علف سمی مرده اند.

اعتماد پذیری داده ها

داده ها از این آزمایشها با استفاده از روشهای آماری تشریح شده در فصل ۴ و فصل ۵ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. برای هر محلول استاندارد آرسنیک و نمونه گوزنها، میانگین سه اندازه گیری جذب محاسبه شد. جذب میانگین برای آزمایشهای تکراری معیار اعتماد پذیری از غلظت آرسنیک به جای یک اندازه گیری تک است. تجزیه کمترین توانهای دوم داده های استاندارد (پیوست ۶) برای به دست آوردن بهترین خط مستقیم از میان نقاط (شکل ۱-ب ب) و محاسبه غلظت نمونه های مجهول همراه با عدم قطعیتها و حدود اطمینان آنها به کار گرفته شد.

در این تجزیه، تشکیل محصول به شدت رنگی واکنش هم برای تأیید وجود محتمل آرسنیک و هم برای برآورد اعتماد پذیری غلظت آن در گوزنها و علف به کار گرفته شد. براساس نتایج به دست آمده، پژوهشگران پیشنهاد کردند که استفاده از علف کش آرسنیکی در محیط حیات وحش برای محافظت از گوزنها و سایر حیواناتی که ممکن است نباتات را در این محیط بخورند ممنوع شود.

این مورد پژوهشی نشان می دهد که چگونه تجزیه شیمیایی در شناسایی و تعیین مقادیر مواد شیمیایی خطرناک در محیط زیست به کار گرفته می شود. بسیاری از روشها و دستگاههای شیمی تجزیه به طور روزمره برای کسب اطلاعات حیاتی در مطالعات زیست محیطی و سم شناسی از این نوع به کار برده می شوند.

مرجع

برخی مفاهیم اساسی

در این فصل چند موضوع را که ممکن است قبلاً با آنها سر و کار داشته‌اید و در شیمی تجزیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند بررسی می‌کنیم.

۲ الف. برخی از واحدهای مهم اندازه‌گیری

۲ الف - ۱. واحدهای SI

عالمان در سرتاسر دنیا یک سیستم استاندارد واحدها به نام سیستم بین‌المللی واحدها (SI) را به کار می‌برند. این سیستم براساس هفت واحد پایه بنیادی نشان داده شده در جدول ۱-۲ استوار است. تعداد زیادی واحد مفید دیگر مانند ولت، هرتز، ژول و کولن از این واحدهای پایه مشتق شده‌اند.

SI سرواژه برای سیستم بین‌المللی واحدها (فرانسه) است.*

برای بیان مقادیر اندازه‌گیری شده کم یا زیاد برحسب چند رقم ساده، تعدادی پیشوند با این واحدهای پایه و همچنین سایر واحدهای مشتق شده به کار گرفته می‌شود. به طوری که در جدول ۲-۲ نشان داده شده است، این پیشوندها واحد را در توانهای مختلفی از ده ضرب می‌کنند. مثلاً، طول موج تابش زرد به کار رفته برای تعیین سدیم با طیف‌سنجی شعله‌ای حدود $590 \times 10^{-9} \text{ m}$ است که می‌توان آن را به طور فشرده‌تر به صورت 590 nm (نانومتر) بیان کرد؛ حجم یک مایع تزریق شده به درون ستون کروماتوگرافی اغلب حدود $50 \times 10^{-6} \text{ L}$ یا $50 \mu\text{L}$ (میکرولیت) است.

جدول ۱-۲ واحدهای پایه SI

کمیت فیزیکی	نام واحد	علامت اختصاری
جرم	کیلوگرم	kg
طول	متر	m
زمان	ثانیه	s
دما	کلوین	K
مقدار جسم	مول	mol
جریان الکتریکی	آمپر	A
شدت نور	کاندلا	cd

جدول ۲-۲ پیشوند واحدها

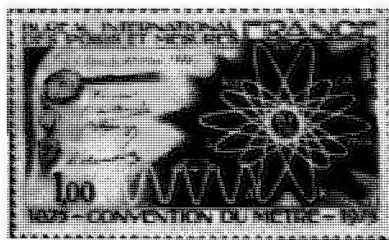
پیشوند	علامت اختصاری	ضریب
گیگا-	G	10^9
مگا-	M	10^6
کیلو-	k	10^3
دسی-	d	10^{-1}
سانتی-	c	10^{-2}
میلی-	m	10^{-3}
میکرو-	μ	10^{-6}
نانو-	n	10^{-9}
پیکو-	p	10^{-12}
فمتو-	f	10^{-15}
اتو-	a	10^{-18}

است؛ یا مقدار حافظه روی بعضی از دیسکهای سخت رایانه در حدود ۲۰۰,۰۰۰,۰۰۰ بایت یا ۲۰۰ مگابایت (M bytes) است.

واحد آنگسترم Å یک واحد غیر SI طول موج است که به طور گسترده‌ای برای بیان طول موج تابشهای بسیار کوتاه مانند پرتو ایکس به کار می‌رود ($10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ nm} = 10 \text{ Å}$). لذا، تابش ایکس نوعی در گستره ۱۰ Å تا ۱۰۰ Å قرار دارد.

در انجام تجزیه‌ها اغلب جرم گونه‌های شیمیایی را با یک ترازو اندازه می‌گیریم. برای چنین اندازه‌گیری‌هایی، واحدهای متریک کیلوگرم (kg)، گرم (g)، میلی‌گرم (mg) یا میکروگرم (μg) را به کار می‌گیریم. حجم مایعات را برحسب واحدهای لیتر (L)، میلی‌لیتر (mL) و گاهی میکرولیتر (μL) اندازه می‌گیریم. لیتر یک واحد SI است که به صورت دقیقاً 10^{-3} m^3 تعریف می‌شود. میلی‌لیتر به صورت 10^{-6} m^3 یا 1 cm^3 تعریف می‌شود.

جرم معیاری نامتغیر از مقدار ماده است. وزن عبارت است از نیروی جاذبه گرانشی بین ماده و زمین.



این تمبر فرانسوی یادواره کنگره سیستم متریک ۱۸۷۵ است. تمبر چند امضا از قرارداد متر، هفت واحد SI و تعریف تمبر به صورت $1,650,763,73$ طول موج نور نارنجی داده شده توسط $\text{Kr}-86$ را نشان می‌دهد. از آنجا که تمبر در سال ۱۹۷۵ چاپ شد، متر مجدداً به صورت فاصله‌ای که نور در یک خلأ طی $1/299,792,458$ ثانیه عبور می‌کند تعریف شد.

نکته ۲-۱

تمایز بین جرم و وزن

مهم است تفاوت بین جرم و وزن را درک کنیم. جرم یک معیار نامتغیر از مقدار ماده در یک شیء است. وزن عبارت است از نیروی جاذبه بین یک شیء و زمین. از آنجا که جاذبه گرانشی با موقعیت جغرافیایی تغییر می‌کند، وزن یک جسم به مکان توزین آن بستگی دارد. مثلاً، وزن یک بوته در دنور کمتر از وزن آن در شهر آتلانتاست (عرض جغرافیایی هر دو شهر تقریباً یکی است)، زیرا نیروی جاذبه بین بوته و زمین در ارتفاع بیشتر دنور، کمتر است. به همین نحو، وزن بوته در سیاتل بیشتر از وزن آن در پاناما است (هر دو شهر در سطح دریا قرار دارند)، زیرا زمین در قطبها تا حدی هموارتر است و نیروی جاذبه به طور قابل توجهی با عرض جغرافیایی زیاد می‌شود. مع ذلک، جرم بوته بدون توجه به مکان اندازه‌گیری آن، ثابت باقی می‌ماند.

ارتباط جرم و وزن با رابطهٔ آشنای زیر داده شده است

$$W = mg$$

که در آن W وزن یک شیء، m جرم آن و g شتاب مربوط به گرانی است. تجزیهٔ شیمیایی همیشه مبتنی بر جرم است، لذا نتایج به مکان وابسته نیستند. یک ترازو برای مقایسهٔ وزن یک شیء با وزن یک یا چند جرم استاندارد به کار برده می‌شود. از آنجا که g به طریق یکسانی در یک مکان معین هم بر مجهول و هم بر معلوم تأثیر می‌گذارد، برابری در وزن آنها نشان‌دهندهٔ برابری در جرم آنهاست. تمایز بین جرم و وزن اغلب در کاربردهای متداول فراموش می‌شود و فرایند مقایسهٔ جرمها را معمولاً توزین می‌نامند. مضافاً، اشیا با جرم معلوم و همچنین نتایج توزین را وزن می‌نامند. به هر حال، همیشه باید به خاطر داشته باشیم که داده‌های تجزیه‌ای به جای وزن، مبتنی بر جرم اند و در سرتاسر این کتاب برای توصیف مقدار اجسام به جای وزن از جرم استفاده خواهیم کرد. از طرف دیگر، به علت فقدان یک اصطلاح بهتر، فعل توزین را برای تشریح عمل تعیین جرم یک شیء به کار خواهیم برد.

۲ الف - ۲. مول

مول (خلاصه شده با mol) واحد پایه‌ای SI برای مقدار یک گونهٔ شیمیایی است. مول همیشه مربوط به یک فرمول شیمیایی است و به عدد آووگادرو (6.022×10^{23}) ذرهٔ نشان داده شده توسط آن فرمول اشاره دارد. جرم مولی (\mathcal{M}) یک جسم برابر جرم برحسب گرم ۱ مول از آن جسم است. جرم مولی ترکیبات با جمع کردن جرم تمام اتمهای ظاهر شده در یک فرمول شیمیایی به دست می‌آید. مثلاً، جرم مولی فرمالدهید CH_2O ، به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{\text{CH}_2\text{O}} &= \frac{1 \text{ mol C}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{12.0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{2 \text{ mol H}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{1.0 \text{ g}}{\text{mol H}} + \frac{1 \text{ mol O}}{\text{mol CH}_2\text{O}} \times \frac{16.0 \text{ g}}{\text{mol O}} \\ &= 30.0 \text{ g/mol CH}_2\text{O} \end{aligned}$$

و برای گلوکوز ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) چنین است:

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} &= \frac{6 \text{ mol C}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{12.0 \text{ g}}{\text{mol C}} + \frac{12 \text{ mol H}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{1.0 \text{ g}}{\text{mol H}} \\ &\quad + \frac{6 \text{ mol O}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} \times \frac{16.0 \text{ g}}{\text{mol O}} = 180.0 \text{ g/mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \end{aligned}$$

لذا، ۱ مول فرمالدهید جرمی برابر 30.0 g و ۱ مول گلوکوز جرمی برابر 180.0 g دارد.

۱ مول از یک گونه شیمیایی $10^{23} \times 22 \times 60$ اتم، مولکول، یون، الکترون یا زوج یون است.

در نوشتارهای قدیمتر، اصطلاح وزن فرمولی و وزن مولکولی اغلب به طور مترادف برای جرم مولی به کار برده شده‌اند.

نکته ۲-۲

باید به خاطر داشته باشید که جرم عناصر فهرست شده در جدول داده شده در این کتاب جرم نسبی برحسب واحد جرم اتمی (amu) یا دالتون است. واحد جرم اتمی مبتنی بر یک مقیاس نسبی است که در آن مرجع ایزوتوپ کربن ^{12}C است که به آن جرم دقیقاً ۱۲ amu تخصیص داده شده است. لذا، amu طبق تعریف $1/12$ جرم یک اتم ^{12}C خنثی است. لذا، جرم مولی ^{12}C به صورت جرم برحسب گرم $10^{23} \times 22 \times 60$ اتم ایزوتوپ کربن-۱۲، یا دقیقاً ۱۲ g تعریف می‌شود. به همین نحو، جرم مولی هر عنصر دیگر برابر جرم برحسب گرم $10^{23} \times 22 \times 60$ اتم از آن عنصر و برابر جرم اتمی عنصر برحسب واحد amu است. بنابراین، جرم اتمی اکسیژن طبیعی ۱۵۹۹۹۴ amu است؛ جرم مولی آن ۱۵۹۹۹۴ g است.

۲ الف - ۳. میلی مول

گاهی مناسب است محاسبات را به جای مول با میلی مول انجام دهیم که در آن میلی مول $1/1000$ مول است. جرم بر حسب گرم یک میلی مول برابر $1/1000$ جرم مولی است.

$$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

۲ الف - ۴. محاسبه مقدار جسم بر حسب مول یا میلی مول

دو مثال زیر نشان می‌دهد که چگونه تعداد مولها یا میلی مولهای یک گونه را می‌توان از جرم آن برحسب گرم یا از جرم یک گونه شیمیایی مربوط به دست آورد.

مثال ۱-۲

چند مول یا میلی مول بنزویک اسید (g ۱۲۲۱) در g ۲۰۰ از اسید خالص موجود است؟ اگر HBz را برای نشان دادن بنزویک اسید به کار ببریم، می‌توان نوشت که ۱ mol HBz جرمی برابر g ۱۲۲۱ دارد. لذا،

برخی از واحدهای مهم اندازه گیری ۲۳

$$\text{HBz مقدار} = ۲۰۰ \text{ g HBz} \times \frac{۱ \text{ mol HBz}}{۱۲۲۱ \text{ g HBz}} = ۰.۱۶۴ \text{ mol HBz}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی مولها، بر جرم میلی مولی (۰.۱۲۲۱ g/mol) تقسیم می کنیم.
یعنی

$$\text{HBz مقدار} = ۲۰۰ \text{ g HBz} \times \frac{۱ \text{ mmol HBz}}{۰.۱۲۲۱ \text{ g HBz}} = ۱۶۴ \text{ mmol HBz}$$

تعداد مولهای یک گونه X به صورت زیر داده می شود

$$\text{تعداد مول X} = \frac{\text{gX}}{\text{gX/mol X}} = \text{gX} \times \frac{\text{mol X}}{\text{gX}}$$

تعداد میلی مولها به صورت زیر داده می شود

$$\text{تعداد میلی مول X} = \frac{\text{gX}}{\text{gX/mmol X}} = \text{gX} \times \frac{\text{mmol X}}{\text{gX}}$$

مثال ۲-۲

چند گرم Na^+ (۲۲.۹۹ g/mol) در ۲۵۰ g از Na_2SO_4 (۱۴۲.۰ g/mol) موجود است؟
از فرمول شیمیایی نتیجه می شود که ۱ مول از Na_2SO_4 حاوی ۲ مول Na^+ است. لذا

$$\text{Na}^+ \text{ تعداد مول} = \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ تعداد مول} \times \frac{۲ \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

برای به دست آوردن تعداد مولهای Na_2SO_4 مانند مثال ۱-۲ عمل می کنیم.

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ تعداد مول} = ۲۵۰ \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{۱ \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{۱۴۲.۰ \text{ g Na}_2\text{SO}_4}$$

ترکیب این معادله با معادله اول می دهد

$$\text{Na}^+ \text{ تعداد مول} = ۲۵۰ \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{۱ \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{۱۴۲.۰ \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{۲ \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_2\text{SO}_4}$$

برای به دست آوردن جرم سدیم در Na_2SO_4 ۲۵۰ g، تعداد مولهای Na^+ را در جرم مولی Na^+ یا ۲۲.۹۹ ضرب می کنیم. یعنی

$$\text{Na}^+ \text{ جرم} = \text{Na}^+ \text{ تعداد مولهای} \times \frac{۲۲.۹۹ \text{ g Na}^+}{\text{mol Na}^+}$$

جانشینی معادله قبلی، تعداد گرمهای Na^+ را به دست می‌دهد

$$\text{جرم } \text{Na}^+ = 25.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{142.0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{2 \text{ mol Na}^+}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \times \frac{22.99 \text{ g Na}^+}{1 \text{ mol Na}^+}$$

$$= 8.10 \text{ g Na}^+$$

هنگامی که محاسبات از این نوع را انجام می‌دهید، تمام واحدها را مانند آنچه که ما در سرتاسر این فصل انجام می‌دهیم به کار ببرید. این تمرین اغلب خطاهایی را که در تنظیم معادلات مرتکب می‌شوید آشکار می‌سازد.

۲. محلولها و غلظت آنها

۲.۱. غلظت محلولها

شیمیدان غلظت جامدات در محلول را به چند طریق بیان می‌کند. بهترین آنها در این بخش تشریح می‌شود.

غلظت مولار

غلظت مولار (c_x) محلول گونه شیمیایی X برابر است با تعداد مولهایی که در یک لیتر محلول موجود است (نه یک لیتر از حلال). واحد غلظت مولار، مولاریته، M است که بعد mol L^{-1} را دارد. مولاریته همچنین تعداد میلی مولهای یک حل شده را در میلی لیتر محلول بیان می‌کند.

$$c_x = \frac{\text{تعداد میلی مولهای حل شده}}{\text{تعداد لیتر محلول}} = \frac{\text{تعداد مولهای حل شده}}{\text{تعداد لیتر محلول}} \quad (1-2)$$

مثال ۳-۲

غلظت مولار اتانول را در یک محلول آبی که حاوی ۲۳۰ g از $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (46.07 g/mol) در ۳۵۰ L محلول است محاسبه کنید.

از آنجا که واحد مولاریته تعداد مولهای حل شده در لیتر محلول است، هر دو کمیت مورد نیاز خواهد بود. تعداد لیترها برابر ۳۵۰ داده شده است، لذا نیاز داریم تعداد گرمهای اتانول را به تعداد مولهای مربوط اتانول تبدیل و این عدد را بر حجم تقسیم کنیم.

$$\text{تعداد مولهای } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 230 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH} \times \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46.07 \text{ g C}_2\text{H}_5\text{OH}}$$

$$= 0.4992 \text{ mol C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

برای به دست آوردن غلظت مولار، $c_{C_2H_5OH}$ ، تعداد مولها را بر حجم تقسیم می‌کنیم. لذا،

$$c_{C_2H_5OH} = \frac{0.0492 \text{ mol } C_2H_5OH}{3.750 \text{ L}} = 0.0131 \text{ mol } C_2H_5OH/L = 0.0131 M$$

مولاریته تجزیه‌ای. مولاریته تجزیه‌ای یک محلول کل تعداد مولهای یک حل شده در یک لیتر محلول (یا کل تعداد میلی مولها را در یک میلی لیتر) به دست می‌دهد. بدین معنی که مولاریته تجزیه‌ای دستورکاری را برای تهیه محلول در اختیار می‌گذارد. مثلاً، محلول سولفوریک اسیدی را که غلظت تجزیه‌ای $1.0 M$ دارد می‌توان با حل کردن 1.0 mol ، یا 98 g از H_2SO_4 در آب و رقیق کردن تا دقیقاً $1.0 L$ تهیه کرد.

مولاریته تجزیه‌ای چگونگی تهیه یک محلول با مولاریته معینی را در اختیار می‌گذارد.

مولاریته c_x تعریف شده با معادله ۱-۲ یک مولاریته تجزیه‌ای است.

مولاریته تعادلی یا گونه‌ای. مولاریته گونه‌ای یا تعادلی غلظت مولار یک گونه ویژه را در یک محلول در تعادل بیان می‌کند. برای بیان مولاریته گونه‌ای، لازم است چگونگی رفتار حل شده را هنگام حل شدن آن در یک حلال بدانیم. مثلاً، مولاریته گونه‌ای H_2SO_4 در یک محلول با یک غلظت تجزیه‌ای $1.0 M$ ، برابر $0.0 M$ است، زیرا سولفوریک اسید به طور کامل به مخلوطی از یونهای H_3O^+ و HSO_4^- و SO_4^{2-} تفکیک می‌شود. اساساً هیچ مولکولی به صورت H_2SO_4 در این محلول موجود نیست. غلظت تعادلی و لذا مولاریته گونه‌ای این سه یون به ترتیب 0.99 ، 0.01 و $0.0 M$ است.

برخی از شیمی‌دانان ترجیح می‌دهند بین غلظتهای گونه‌ای و تجزیه‌ای به طریق متفاوتی تمایز قائل شوند. استفاده از غلظت مولار برای غلظت گونه‌ای و غلظت فرمال (F) برای غلظت تجزیه‌ای. با استفاده از این قرارداد در مثال خود، می‌توان گفت که غلظت فرمال H_2SO_4 برابر $1.0 F$ است، در حالی که غلظت مولار آن $0.0 M$ است، زیرا هیچ H_2SO_4 تفکیک نشده‌ای در محلول وجود ندارد.

در اینجا، مولاریته تجزیه‌ای H_2SO_4 با رابطه $[H_2SO_4] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$ داده می‌شود، زیرا تنها دو گونه حاوی سولفات در محلول وجود دارد.

غلظت مولار تعادلی اغلب با قراردادن کروسه در دو طرف فرمول شیمیایی برای گونه نشان داده می‌شود. لذا، برای محلول H_2SO_4 با غلظت تجزیه‌ای $1.0 M$ می‌توان نوشت:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.00 \text{ M}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0.99 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.01 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \text{ M}$$

مثال ۴-۲

غلظتهای مولار تجزیه‌ای و تعادلی گونه‌های حل شده در یک محلول آبی حاوی ۲۸۵ mg از تری‌کلرواستیک اسید، Cl_3CCOOH (163.4 g/mol) در ۱۰۰ mL را محاسبه کنید (اسید ۷۳٪ در آب یونیده می‌شود).

مانند مثال ۳-۲، تعداد مولهای Cl_3CCOOH را که به صورت HA نشان می‌دهیم محاسبه و بر حجم محلول، ۱۰۰ mL یا ۰.۱۰۰۰ L تقسیم می‌کنیم. لذا

$$\text{HA تعداد مول} = 285 \text{ mg HA} \times \frac{1 \text{ g HA}}{1000 \text{ mg HA}} \times \frac{1 \text{ mol HA}}{163.4 \text{ g HA}}$$

بنابراین، غلظت مولار تجزیه‌ای c_{HA} به صورت زیر است

$$c_{\text{HA}} = \frac{1.744 \times 10^{-3} \text{ mol HA}}{0.100 \text{ L}} = \frac{1.000 \text{ mL}}{\text{L}} = 0.0174 \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = 0.0174 \text{ M}$$

در این محلول، ۷۳٪ از HA تفکیک می‌شود تا H^+ و A^- به دست دهد:



غلظت گونه‌ای A^- برابر ۷۳٪ غلظت تجزیه‌ای HA است. یعنی،

$$[\text{A}^-] = 0.0174 \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} \times \frac{73 \text{ mol A}^-}{100 \text{ mol HA}} = 0.0127 \text{ M}$$

غلظت گونه‌ای HA برابر غلظت تجزیه‌ای اسید (۰.۰۱۷۴ M) منهای غلظت A^- است. یعنی

$$[\text{HA}] = (0.0174 - 0.0127) = 0.0047 \text{ M}$$

از آنجا که یک مول H^+ به ازای هر مول A^- تشکیل می‌شود، می‌توان نوشت

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = 0.0127 \text{ M}$$

مثال ۵-۲

تهیه ۰.۲ L از ۰.۱۰۸ M $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را از (244.3 g/mol) شرح دهید.
برای تعیین تعداد گرمهای حل شده که باید حل و به ۰.۲ L رقیق شود، می دانیم که ۱ مول دو آب ۱ مول BaCl_2 به دست می دهد. بنابراین برای تهیه این محلول به مقدار زیر نیاز داریم:

$$0.2 \text{ L} \times \frac{0.108 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{L}} = 0.216 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

لذا، جرم $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ برابر است با

$$0.216 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \times \frac{244.3 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 52.8 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

۵۲.۸ g از $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در آب حل و به ۰.۲ L رقیق کنید.

مثال ۶-۲

تهیه ۵۰۰ mL از Cl^- ۰.۰۷۴۰ M از $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ جامد (244.3 g/mol) را شرح دهید.

$$\begin{aligned} \text{جرم BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} &= \frac{0.0740 \text{ mol Cl}^-}{\text{L}} \times 0.500 \text{ L} \times \frac{1 \text{ mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol Cl}^-} \\ &\times \frac{244.3 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 45.2 \text{ g BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

۴۵.۲ g از $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را در آب حل و به ۰.۵ L یا ۵۰۰ mL رقیق کنید.

غلظت درصد

اغلب غلظتها را برحسب درصد (قسمت درصد) بیان می کنیم. متأسفانه، این عمل می تواند به سردرگمی منجر شود، زیرا ترکیب درصد یک محلول را می توان به چند طریق بیان کرد. سه روش عبارت اند از

$$\left(\frac{w}{w} \right) \text{ درصد وزنی} = \frac{\text{جرم حل شده}}{\text{جرم محلول}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\left(\frac{v}{v} \right) \text{ درصد حجمی} = \frac{\text{حجم حل شده}}{\text{حجم محلول}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\left(\frac{w}{v} \right) \text{ درصد وزنی حجمی} = \frac{\text{جرم حل شده، g}}{\text{حجم محلول، mL}} \times 100\% \quad (3)$$

درصد وزنی را بهتر است درصد جرمی بنامیم و با m/m نشان دهیم. اصطلاح درصد وزنی به حدی در نوشتارهای شیمیایی به کار می‌رود که ما نیز از آن در سرتاسر این کتاب استفاده خواهیم کرد.

توجه کنید که مخرج در هر یک از این عبارتها به جای حلال، به محلول اشاره دارد. همچنین توجه کنید که دو رابطه اول به واحد به کار رفته بستگی ندارد، البته مشروط بر اینکه هماهنگی بین صورت و مخرج کسر وجود داشته باشد. واحدها در رابطه سوم یکدیگر را حذف نمی‌کنند و بنابراین، باید مشخص شوند. از سه رابطه بالا، تنها درصد وزنی مستقل از دماست. برای بیان غلظت واکنشگرهای آبی تجاری اغلب از درصد وزنی استفاده می‌شود. مثلاً، نیتریک اسید به صورت محلول ۷۰٪ فروخته می‌شود که می‌رساند واکنشگر حاوی 70 g از HNO_3 در 100 g محلول است (مثال ۲-۱۰ را ببینید).

درصد حجمی معمولاً برای مشخص کردن غلظت محلولهای تهیه شده با رقیق کردن یک مایع خالص با مایع دیگر به کار می‌رود. مثلاً، محلول آبی ۵٪ متانول معمولاً می‌رساند که محلول با رقیق کردن 50 mL متانول با آب کافی تا 100 mL به دست آمده است.

درصد حجمی / وزنی اغلب برای نشان دادن ترکیب محلولهای رقیق آبی واکنشگرهای جامد به کار می‌رود. مثلاً، نقره نیترات آبی ۵٪ اغلب به محلول تهیه شده از حل کردن 5 g نقره نیترات در آب کافی برای به دست آوردن 100 mL محلول اشاره دارد.

برای دوری جستن از عدم قطعیت، همیشه نوع ترکیب درصد مورد بحث را مشخص سازید. اگر این اطلاعات در دسترس نیست، مصرف کننده باید از روی حدس تصمیم بگیرد که کدام یک از چند نوع درگیر است. خطای بالقوه حاصل از انتخاب غلط قابل توجه است. مثلاً، سدیم هیدروکسید ۵۰٪ (w/w) حاوی 763 g از واکنشگر در لیتر است که متناظر با ۷۶٫۳٪ (w/v) سدیم هیدروکسید است.

همیشه نوع درصد را هنگام گزارش غلظت به این طریق مشخص سازید.

قسمت در میلیون و قسمت در میلیارد

برای هر محلول رقیق، قسمت در میلیون (ppm) راهی مناسب برای بیان غلظت است:

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{جرم حل شده}}{\text{جرم محلول}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

که در آن c_{ppm} غلظت برحسب قسمت در میلیون است. واحدهای جرم در صورت و مخرج کسر باید مطابقت داشته باشند. حتی برای محلولهای رقیقتر، به جای 10^6 ppm ، 10^9 ppb در

یک قاعدهٔ سرانگشتی برای محاسبهٔ قسمت در میلیون این است که به خاطر داشته باشیم برای محلولهای رقیق که چگالی آنها تقریباً ۱۰۰ ml است، $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$ ، یعنی،

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{جرم حل شده (mg)}}{\text{حجم محلول (L)}} \quad (۲-۲)$$

معادلهٔ بالا به کار می‌رود تا نتایج را برحسب قسمت در میلیارد (ppb) به دست دهد. عبارت قسمت در هزار (ppt) نیز به ویژه در اقیانوس‌شناسی به کار برده می‌شود.

مثال ۷-۲

مولاریتهٔ K^+ در یک محلول آبی حاوی 633 ppm از $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (329.2 g/mol) چیست؟ در نظر داریم محلولی تهیه کنیم که حاوی 633 g از حل شده در 10^3 g محلول باشد. چگالی چنین محلول آبی رقیقی اساساً برابر چگالی آب خالص یا حدود 1.00 g/mL یا 1000 g/L است. لذا می‌توان نوشت

$$c_{\text{K}^+} = \frac{633 \text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{10^3 \text{ g soln}} \times \frac{10^3 \text{ g soln}}{\text{L soln}} \times \frac{1 \text{ mol K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{329.2 \text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} \times \frac{3 \text{ mol K}^+}{1 \text{ mol K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}$$

$$c_{\text{K}^+} = 5.77 \times 10^{-4} \frac{\text{mol K}^+}{\text{L}}$$

نسبت حجمی محلول - رقیق‌کننده

ترکیب یک محلول رقیق‌کننده را گاهی برحسب یک محلول غلیظ و حجم حلال به کار برده شده برای رقیق کردن آن مشخص می‌کنند. حجم محلول غلیظ توسط دو نقطه (:) از حجم محلول رقیق جدا می‌شود. لذا، محلول $1:4 \text{ HCl}$ حاوی چهار حجم آب برای هر حجم هیدروکلریک اسید غلیظ است. این روش نمادگذاری اغلب از این نظر گمراه‌کننده است که غلظت محلول اولیه برای خواننده همیشه آشکار نیست. مضافاً، در برخی موارد، $1:4$ بدین معنی است که یک حجم را با سه حجم رقیق کنید. با توجه به این احتمالات اشتباه، باید در برابر عدم قطعیت‌های همراه با نسبت محلول - رقیق‌کننده هنگام برخورد با آن آماده باشید.

تابع‌های p-

دانشوران اغلب غلظت یک گونه را برحسب تابع p - یا مقدار p - آن بیان می‌کنند. مقدار p - برابر

با لگاریتم منفی (برحسب پایه ۱۰) غلظت مولار آن گونه است. لذا، برای گونه X

$$pX = -\log [X]$$

متداولترین تابع p ، pH است که لگاریتم منفی $[H^+]$ است. یعنی، $pH = -\log[H^+]$. شیمیدان pH را به عنوان یک مفهوم ریاضی به کار می برد؛ این یک مفهوم شیمیایی ندارد.

به طوری که با مثال زیر نشان داده می شود، مقادیر p از این مزیت برخوردارند که امکان بیان غلظتهایی را که با مرتبه های بزرگی ده تغییر می کند، برحسب اعداد مثبت کوچک میسر می سازند.

مثال ۸-۲

مقدار p برای هر یون را در محلولی که نسبت به $NaCl$ ، $2.00 \times 10^{-3} M$ و نسبت به HCl ، $5.4 \times 10^{-4} M$ است، محاسبه کنید.

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] = -\log(5.4 \times 10^{-4}) = -\log 5.4 - \log 10^{-4} \\ &= -0.73 - (-4) = 3.27 \end{aligned}$$

برای به دست آوردن pNa ، می توان نوشت

$$\begin{aligned} pNa &= -\log(2.00 \times 10^{-3}) = -\log 2.00 - \log 10^{-3} \\ &= -0.301 - (-3) = 2.699 \end{aligned}$$

غلظت کل Cl^- به وسیله مجموع غلظت دو حل شده داده می شود:

$$\begin{aligned} [Cl^-] &= 2.00 \times 10^{-3} M + 5.4 \times 10^{-4} M = 2.00 \times 10^{-3} M + 0.54 \times 10^{-3} M \\ &= 2.54 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

$$pCl = -\log 2.54 \times 10^{-3} = 2.595$$

توجه کنید که در مثالهای ۸-۲ و ۹-۲، نتایج طبق قواعد فهرست شده در صفحه ۱۱۰ گرد شده اند.

مثال ۹-۲

غلظت مولار Ag^+ را در محلولی که pAg آن برابر با ۶.۳۷۲ است محاسبه کنید

$$pAg = -\log[Ag^+] = 6.372$$

$$\log[\text{Ag}^+] = -6.372 = 0.628 - 7.000$$

$$[\text{Ag}^+] = \text{antilog}(0.628) \times \text{antilog}(-7.000) = 4.246 \times 10^{-7} = 4.25 \times 10^{-7}$$

کلید antilog روی برخی از ماشینهای حساب دستی با 10^x نشان داده شده است. روی برخی دیگر می‌توانید antilog را با فشار دادن INV و سپس LOG به دست آورید.

۲-۲. چگالی و گرانی ویژه محلولا

با چگالی و گرانی ویژه اغلب در نوشتارهای تجزیه برخورد می‌کنیم. چگالی یک حجم عبارت است از جرم آن به ازای حجم واحد، در حالی که گرانی ویژه آن برابر است با نسبت جرم آن به حجم یکسانی از آب در یک دمای مشخص (معمولاً 4°C). واحد چگالی کیلوگرم بر لیتر یا گرم بر میلی لیتر در سیستم متریک است. گرانی ویژه بدون بعد است و لذا به سیستم یا واحد ویژه‌ای وابسته نیست. بدین دلیل، گرانی ویژه به طور گسترده‌ای در تشریح کالاهای بازرگانی به کار برده می‌شود. از آنجا که چگالی تقریباً 1.00 g/mL است، و چون سیستم متریک را در سرتاسر این کتاب به کار می‌بریم، چگالی و گرانی ویژه اغلب به جای یکدیگر به کار برده می‌شوند.

مثال ۲-۱۰

غلظت مولار HNO_3 (63.0 g/mol) را در محلولی که گرانی ویژه آن 1.42 است و HNO_3 70% (w/w) دارد، محاسبه کنید.

برای به دست آوردن مولاریته اسید، ابتدا جرم را بر حسب گرم اسید در یک لیتر محلول محاسبه می‌کنیم. سپس جرم اسید بر حسب گرم را به مولهای اسید در لیتر تبدیل می‌کنیم. برای محاسبه جرم اسید در لیتر محلول غلیظ می‌توان نوشت

$$\frac{\text{g HNO}_3}{\text{واکنشگر}} = \frac{1.42 \text{ g واکنشگر}}{\text{mL واکنشگر}} \times \frac{1.0 \text{ mL واکنشگر}}{\text{واکنشگر}} \times \frac{70 \text{ g HNO}_3}{100 \text{ g واکنشگر}} = \frac{99.4 \text{ g HNO}_3}{\text{واکنشگر}}$$

سپس برای تبدیل به مول در لیتر، به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$c_{\text{HNO}_3} = \frac{99.4 \text{ g HNO}_3}{\text{واکنشگر}} \times \frac{1 \text{ mol HNO}_3}{63.0 \text{ g HNO}_3} = \frac{1.58 \text{ mol HNO}_3}{\text{واکنشگر}} = 1.6 \text{ M}$$

مثال ۲-۱۱

تهیه 100 mL از 1.0 M HCl از 6.0 M HCl که دارای گرانی ویژه 1.18 است و نسبت به HCl (36.5 g/mol)، 37% (w/w) است شرح دهید.

گرانی ویژه اسیدها و بازهای موجود تجاری

واکنشگر	غلظت نوعی % (w/w)	گرانی ویژه نوعی
استیک اسید	۹۹٫۷	۱٫۰۵
آمونیاک	۲۹٫۰	۰٫۹۰
هیدروکلریک اسید	۳۷٫۲	۱٫۱۹
هیدروفلوئوریک اسید	۴۹٫۵	۱٫۱۵
	۷۰٫۵	۱٫۴۲
نیتریک اسید	۷۱٫۰	۱٫۶۷
پرکلریک اسید	۸۶٫۰	۱٫۷۱
فسفریک اسید	۹۶٫۵	۱٫۸۴
سولفوریک اسید		

چگالی یک گاز معمولاً برحسب g/L بیان می‌شود. چگالی یک مایع یا یک جامد معمولاً برحسب g/mL بیان می‌شود.

مانند مثال ۲-۱۰ عمل می‌کنیم؛ ابتدا مولاریته واکنشگر غلیظ را به دست می‌آوریم. سپس تعداد مولهای اسید را که برای محلول رقیق نیاز داریم محاسبه می‌کنیم. در نهایت، رقم دوم را بر رقم اول تقسیم می‌کنیم تا حجم اسید غلیظ لازم را به دست آوریم. لذا، برای به دست آوردن مولاریته واکنشگر غلیظ می‌توان نوشت

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1.18 \times 10^3 \text{ g واکنشگر}}{\text{L واکنشگر}} \times \frac{37 \text{ g HCl}}{100 \text{ g واکنشگر}} \times \frac{1 \text{ mol HCl}}{36.5 \text{ g HCl}} = 12.0 \text{ M}$$

تعداد مولهای HCl لازم با رابطه زیر داده شده است

$$\text{HCl تعداد مول} = 1000 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{6.0 \text{ mol HCl}}{1 \text{ L}} = 0.600 \text{ mol}$$

در نهایت، برای به دست آوردن حجم واکنشگر غلیظ، می‌توان نوشت

$$\text{حجم واکنشگر غلیظ} = 0.600 \text{ mol HCl} \times \frac{1 \text{ L واکنشگر}}{12.0 \text{ mol HCl}} = 0.050 \text{ L یا } 50.0 \text{ mL}$$

لذا ۵۰ mL واکنشگر غلیظ را تا ۱۰۰ mL رقیق کنید.

حل مثال ۲-۱۱ مبتنی بر رابطه مفید زیر است که دفعات زیادی از آن استفاده می‌کنیم:

$$V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}} = V_{\text{غلظ}} \times c_{\text{غلظ}} \quad (۳-۲)$$

که در آن دو عبارت در سمت چپ حجم و غلظت مولار محلول غلیظاند که برای تهیه محلول رقیق با حجم و غلظت داده شده با عبارتهای مربوط در سمت راست به کار برده می شوند. این معادله بر اساس این واقعیت استوار است که تعداد مولهای حل شده در محلول رقیق باید برابر با تعداد مولها در واکنشگر غلیظ باشد. توجه کنید مادام که واحدهای یکسانی برای هر دو محلول به کار بریم، حجمها را می توانیم برحسب میلی لیتر یا لیتر بیان کنیم.

معادله ۳-۲ را می توان با L و mol/L یا mL و mmol/mL به کار بریم. لذا،

$$L_{\text{رقیق}} \times \frac{\text{mol}_{\text{غلظ}}}{L_{\text{غلظ}}} = L_{\text{رقیق}} \times \frac{\text{mol}_{\text{رقیق}}}{L_{\text{رقیق}}}$$

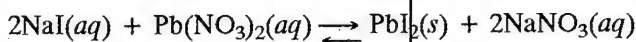
$$\text{mL}_{\text{غلظ}} \times \frac{\text{mmol}_{\text{غلظ}}}{\text{mL}_{\text{غلظ}}} = \text{mL}_{\text{رقیق}} \times \frac{\text{mmol}_{\text{رقیق}}}{\text{mL}_{\text{رقیق}}}$$

۲ ج. محاسبات استوکیومتری

استوکیومتری به صورت روابط جرم بین گونه های شیمیایی واکنش دهنده تعریف می شود. در این مرور مختصری بر استوکیومتری و ارتباط آن با محاسبات شیمیایی داریم.

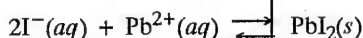
استوکیومتری یک واکنش عبارت است از ارتباط بین تعداد مولهای واکنش دهنده ها و محصولات که با معادله توازن نشان داده می شود.

معادله موازنه شیمیایی، نسبت ترکیب یا استوکیومتری بین اجسام واکنش دهنده و محصولات آنها را بیان می کند. لذا معادله



نشان می دهد که ۲ مول از سدیم یدید آبی با ۱ مول از سرب نیترات آبی ترکیب می شود تا ۱ مول از سرب یدید جامد و ۲ مول از سدیم نیترات آبی تولید کند.*

* در اینجا بهتر است واکنش را برحسب ترکیبات شیمیایی نشان دهیم. در صورتی که بخواهیم توجه خود را بر گونه های واکنش دهنده متمرکز کنیم، معادله خالص یونی را ترجیح می دهیم:



اغلب حالت فیزیکی اجسام شرکت‌کننده در معادله را با حروف (g)، (l)، (s) یا (aq) که به ترتیب به حالت‌های گازی، مایع، جامد و محلول آبی اشاره دارند، نشان می‌دهیم.

در مثال ۱۲-۲ چگونگی ارتباط جرم برحسب گرم واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در یک واکنش شیمیایی نشان داده می‌شود. به طوری که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است، این نوع یک فرایند سه مرحله‌ای شامل موارد زیر است: (۱) تبدیل جرم معلوم یک جسم برحسب گرم به تعداد مولهای مربوط؛ (۲) ضرب کردن در ضریبی (ضریب استوکیومتری) که استوکیومتری را در نظر گیرد؛ و (۳) تبدیل مجدد داده‌ها برحسب مول به واحدهای متریک مورد نظر در جواب

مثال ۱۲-۲

(الف) چه جرمی از AgNO_3 (169.9 g/mol) برای تبدیل 2.33 g از Na_2CO_3 (106.0 g/mol) به Ag_2CO_3 مورد نیاز است؟ (ب) چه جرمی از Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) تشکیل می‌شود؟

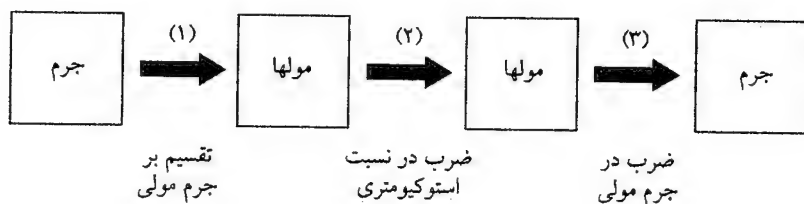


$$\text{مرحله ۱:} \quad \text{تعداد مولهای } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2.33 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{106.0 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.02198 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

مرحله ۲: معادله توازن نشان می‌دهد که

$$\text{تعداد مولهای } \text{AgNO}_3 = 0.02198 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{2 \text{ mol } \text{AgNO}_3}{1 \text{ mol } \text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.04396 \text{ mol } \text{AgNO}_3$$

در اینجا ضریب استوکیومتری عبارت است از ۲ مول AgNO_3 به ۱ مول Na_2CO_3 .



شکل ۱-۲. نمودار جریان برای انجام محاسبات استوکیومتری

مرحله ۳:

$$\text{جرم } \text{AgNO}_3 = 0.04396 \text{ mol } \text{AgNO}_3 \times \frac{169.9 \text{ g } \text{AgNO}_3}{\text{mol } \text{AgNO}_3} = 7.47 \text{ g } \text{AgNO}_3$$

$$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \text{ تعداد مولهای } = \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ تعداد مولهای } = 0.02198 \text{ mol} \quad (\text{ب})$$

$$\text{جرم } \text{Ag}_2\text{CO}_3 = 0.02198 \text{ mol } \text{Ag}_2\text{CO}_3 \times \frac{275.7 \text{ g } \text{Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mol } \text{Ag}_2\text{CO}_3} = 6.06 \text{ g } \text{Ag}_2\text{CO}_3$$

مثال ۲-۱۳

چنانچه ۲۵۰ mL از ۰.۲۰۰ M AgNO_3 با ۵۰۰ mL از ۰.۸۰۰ M Na_2CO_3 مخلوط

شود، چه جرمی از Ag_2CO_3 (۲۷۵.۷ g/mol) تشکیل می‌شود؟

مخلوط کردن این دو محلول به یکی (و تنها یکی) از سه پیامد منجر می‌شود:

(۱) اضافی از AgNO_3 بعد از کامل شدن واکنش باقی خواهد ماند.

(۲) اضافی از Na_2CO_3 بعد از کامل شدن واکنش باقی خواهد ماند.

(۳) هیچ واکنشگری اضافی نخواهد بود (یعنی، تعداد میلی مولهای Na_2CO_3 دقیقاً برابر با

تعداد میلی مولهای AgNO_3 است).

به عنوان قدم اول، با محاسبه تعداد واکنش دهنده‌ها (برحسب واحدهای شیمیایی) موجود

در شروع واکنش باید مشخص کنیم که کدام یک از این وضعیتهای حکمفرماست.

مقادیر اولیه عبارت‌اند از:

$$\text{مقدار } \text{AgNO}_3 = 250 \text{ mL } \text{AgNO}_3 \times \frac{0.200 \text{ mmol } \text{AgNO}_3}{\text{mL } \text{AgNO}_3}$$

$$= 50.0 \text{ mmol } \text{AgNO}_3$$

$$\text{مقدار } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 500 \text{ mL } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{0.800 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{mL } \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$= 400 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

از آنجا که هر یون CO_3^{2-} با دو یون Ag^+ واکنش می‌دهد، $2 \times 400 = 800 \text{ mmol } \text{AgNO}_3$

برای واکنش با Na_2CO_3 نیاز خواهد بود. از آنجا که AgNO_3 خیلی کم وجود دارد، وضعیت (۲)

حکمفرماست و مقدار Ag_2CO_3 تولیدشده توسط مقدار AgNO_3 موجود محدود می‌شود. لذا

$$\text{جرم } \text{Ag}_2\text{CO}_3 = 500 \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol Ag}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol AgNO}_3} \times \frac{0.2757 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mmol Ag}_2\text{CO}_3}$$

$$= 0.689 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3$$

مثال ۲-۱۴

هنگامی که ۲۵۰ mL از ۰.۲۰۰ M AgNO_3 با ۵۰۰ mL از ۰.۸۰۰ M Na_2CO_3 مخلوط شود، چه غلظت تجزیه‌ای مولار از Na_2CO_3 در محلول تولید می‌شود؟ تشکیل ۵۰۰ میلی مول از AgNO_3 به ۲۵۰ میلی مول از Na_2CO_3 نیاز دارد. لذا تعداد میلی مولهای Na_2CO_3 واکنش نکرده با رابطه زیر داده می‌شود.

$$\text{مقدار } \text{Na}_2\text{CO}_3 = 400 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 - 500 \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mmol AgNO}_3}$$

$$= 150 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

طبق تعریف، مولاریته برابر است با تعداد میلی مولهای Na_2CO_3 بر میلی لیتر. لذا

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{150 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{(500 + 250) \text{ mL}} = 0.200 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$$

۴. د. سوالات و مسائل

۱-۲. موارد زیر را تعریف کنید:

* (الف) دالتون

(ب) مول

* (ج) مقدار - P

(د) استوکیومتری

۲-۲. بین موارد زیر تمایز قائل شوید:

* (الف) جرم و وزن

(ب) جرم اتمی یک عنصر و جرم مولی آن

(ج) چگالی و گرانی ویژه

(د) غلظت تجزیه‌ای مولار و غلظت تعادلی مولار

۳-۲*. جرم اتمی Fe چیست؟ جرم مولی Fe چیست؟

۴-۲. جرم سکون الکترون $9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ است. جرم مولی الکترون را محاسبه کنید.

۵-۲*. دو مثال از واحدهای مشتق شده از واحدهای پایه‌ای SI بزنید.

۶-۲. با استفاده از یک واحد با یک پیشوند مناسب، کمیت‌های زیر را ساده کنید:

(الف) $1.5 \times 10^6 \text{ Hz}$ *

(ب) $2.62 \times 10^{-9} \text{ g}$

(ج) $6.23 \times 10^4 \mu\text{mol}$ *

(د) $4.0 \times 10^9 \text{ s}$

(ه) 96495 C *

(و) 47000 kg

۷-۲*. چند میلی‌مول یون سدیم در 4.13 g از ترکیبات زیر موجود است:

(الف) NaBr؟

(ب) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ؟

(ج) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ؟

(د) Na_3AsO_4 ؟

۸-۲. چند یون پتاسیم در 561 g از ترکیبات زیر موجود است:

(الف) KCl؟

(ب) K_2SO_4 ؟

(ج) K_3PO_4 ؟

(د) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ؟

۹-۲*. چند مول در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) 84 g از B_2O_3 ؟

(ب) 296 mg از $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ ؟

(ج) 875 g از Mn_3O_4 ؟

(د) 674 mg از CaC_2O_4 ؟

۱۰-۲. چند میلی‌مول در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) 79.8 mg از H_2 ؟

(ب) 843 g از SO_2 ؟

(ج) 644 g از Na_2CO_3 ؟

(د) 411 mg از KMnO_4 ؟

۱۱-۲*. چند میلی‌مول از حل شده در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) 2.0 L از 10^{-3} M KMnO_4 از 2.76×10^{-3} ؟

(ب) 75.0 mL از 0.416 M KSCN ؟

(ج) 25.0 mL از محلولی که حاوی 42.0 ppm از CuSO_4 است ؟

(د) 3.50 L از 0.276 M KCl ؟

۱۲-۲. چند میلی مول حل شده در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) 42.5 mL از $0.917 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ ؟

(ب) 1.020 L از 0.643 M HgCl_2 ؟

(ج) 28.1 L از 49.0 ppm محلول $\text{Mg(NO}_3)_2$ ؟

(د) 79.8 mL از $0.1379 \text{ M NH}_4\text{VO}_3$ ؟

۱۳-۲*. چند میلی گرم در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) 66.6 g مول از HNO_3 ؟

(ب) 30.0 میلی مول از MgO ؟

(ج) 19.0 مول از NH_4NO_3 ؟

(د) 53.2 g مول از $(\text{NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$ (548.22 g/mol) ؟

۱۴-۲. چند گرم در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) 32.1 میلی مول از H_2O_2 ؟

(ب) 46.6 g مول از NH_4VO_3 (117.0 g/mol) ؟

(ج) 53.8 مول از MgNH_4PO_4 ؟

(د) 26.7 میلی مول از $\text{KH(IO}_3)_2$ ؟

۱۵-۲. چند میلی گرم حل شده در هر یک از موارد زیر موجود است:

* (الف) 26.0 mL از 0.150 M ساکاروز (342 g/mol) ؟

* (ب) 29.2 L از $10^{-3} \text{ M H}_2\text{O}_2$ از 5.23×10^{-3} ؟

(ج) 73.7 mL از محلولی که حاوی 38 ppm از $\text{Pb(NO}_3)_2$ است ؟

(د) 67.5 mL از 0.619 M KNO_3 ؟

۱۶-۲. چند گرم حل شده در هر یک از موارد زیر موجود است:

* (الف) 45.0 mL از $0.164 \text{ M H}_2\text{O}_2$ ؟

* (ب) 27.0 mL از 10^{-4} M بنزویک اسید (122 g/mol) ؟

(ج) 3.50 L از محلولی که حاوی 17 ppm از SnCl_2 است ؟

(د) 21.7 mL از 0.125 M KBrO_3 ؟

۱۷-۲. مقدار p -را برای هر یک از یونهای نشان داده شده در زیر محاسبه کنید:

* (الف) Na^+ ، Cl^- و OH^- را در محلولی که نسبت به NaCl ، 0.16 M و نسبت به

۲۶-۲. محلول آبی سیرشدهٔ سدیم کرومات ۴۰٫۶٪ (w/w) Na_2CrO_4 (۱۶۲٫۰ g/mol) و

گرانی ویژهٔ آن ۱۴۳۰ است. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) غلظت تجزیه‌ای مولار Na_2CrO_4 را

(ب) pNa این محلول را

(ج) گرمهای حل شده در L ۱۰۰ از Na_2CrO_4 سیرشده را

*۲۷-۲. تهیهٔ هریک از موارد زیر را شرح دهید:

(الف) ۵۰۰ mL از ۵٪ (w/v) اتانول آبی را (۱۶۲٫۰ g/mol ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

(ب) ۵۰۰ g از ۵٪ (w/w) اتانول آبی را

(ج) ۵۰۰ mL از ۵٪ (v/v) اتانول آبی را

۲۸-۲. چگونه ۶۰۰ mL از محلول آبی با مشخصات زیر تهیه می‌کنید:

(الف) ۲۴٫۰٪ (w/v) استون (۵۸٫۰۸ g/mol) را؟

(ب) ۲۴٫۰٪ (w/w) استون را؟

(ج) ۲۴٫۰٪ (v/v) استون را؟

*۲۹-۲. شرح دهید که چگونه L ۲۰۰ از M ۰٫۱۵ پرکلریک اسید را از محلول غلیظی که

گرانی ویژهٔ آن ۱۶۶ و ۷۰٪ (w/w) HClO_4 است، تهیه می‌کنید.

۳۰-۲. شرح دهید که چگونه mL ۸۰۰ از M ۰٫۴۰ آمونیاک آبی را از محلول غلیظی که گرانی

ویژهٔ آن ۰٫۹۰ و ۲۷٪ (w/w) NH_3 است، تهیه می‌کنید.

۳۱-۲. نمادهای شیمیایی (اعداد صحیح کوچک) را برای بیان ضریب استوکیومتری، یا نسبت

مورد نیاز برای محاسبهٔ مقدار جسم در ستون B از مقدار معلوم جسم در ستون A به کار

برید.

B	A	واکنش
AgCl	AgNO_3	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}(s)$ (الف)*
Ag_2CrO_4	K_2CrO_4	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ (ب)
H_3O^+	Na_3PO_4	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow \text{HPO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$ (ج)*
OH^-	H_3PO_4	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (د)
Ag	Cu	$2\text{Ag}^+ + \text{Cu}(s) \longrightarrow 2\text{Ag}(s) + \text{Cu}^{2+}$ (ه)
I_2	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (و)*
$\text{NaAg}(\text{CN})_2$	NACN	$2\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \longrightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (ز)*
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	NH_3	$\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (ح)

۳۲-۲. جرم نقره برمید (187.8 g/mol) تولیدشده در اثر مخلوط کردن 2500 mL از 0.061 M AgNO_3 با 400 mL از 0.397 M KBr (169.9 g/mol) را محاسبه کنید.

۳۳-۲*. تهیه محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) 500 mL از 0.075 M AgNO_3 را از واکنشگر جامد

(ب) 100 L از 3.15 M HCl را از محلول 6.00 M واکنشگر

(ج) 600 mL از 0.0825 M K^+ را از جامد $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

(د) 400 mL از 40% BaCl_2 آبی را از محلول 0.400 M BaCl_2

(ه) 200 L از 0.12 M HClO_4 را از واکنشگر تجاری $[\text{HClO}_4, 60\%, (\text{w/w})]$ گرانی ویژه، 1.60

(و) 900 L از محلول 600 ppm Na^+ را از Na_2SO_4 جامد

۳۴-۲. تهیه محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) 500 L از 0.15 M KMnO_4 را از واکنشگر جامد.

(ب) 400 L از 0.175 M HClO_4 را از محلول 0.800 M واکنشگر

(ج) 400 mL از محلول 0.0500 M I^- را از MgI_2

(د) 200 mL از 10% CuSO_4 آبی را از محلول 0.218 M CuSO_4

(ه) 150 L از 0.215 M NaOH را از واکنشگر تجاری غلیظ $[\text{NaOH}, 50\%, (\text{w/w})]$ گرانی ویژه، 1.525

(و) 150 L از محلول 0.012 ppm K^+ را از $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ جامد

۳۵-۲*. چنانچه 50 mL از 0.15 M La^{3+} با 750 mL از 0.20 M IO_3^- مخلوط شود،

چه جرمی از $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ جامد (663.6 g/mol) تشکیل می شود؟

۳۶-۲. چنانچه 100 mL از 0.125 M Pb^{2+} با 200 mL از 0.175 M Cl^- مخلوط شود، چه

جرمی از PbCl_2 جامد (278.11 g/mol) تشکیل می شود؟

۳۷-۲*. دقیقاً 1120 g از Na_2CO_3 خالص در 1000 mL از 0.497 M HCl حل شد.

(الف) چه جرمی از CO_2 متصاعد می شود؟

(ب) مولاریته واکنش دهنده اضافی (HCl یا Na_2CO_3) چه بود؟

۳۸-۲. دقیقاً 500 mL از محلول 0.423 M Na_3PO_4 با 1000 mL از

0.5151 M AgNO_3 مخلوط شد.

(الف) چه جرمی از Ag_3PO_4 جامد تشکیل شد؟

(ب) مولاریته گونه واکنش نکرده Na_3PO_4 یا AgNO_3 بعد از کامل شدن واکنش چه

بود؟

*۳۹-۲. دقیقاً ۷۵۰۰ mL از محلول Na_2SO_3 ۰.۳۳۳۳ M در تحت تأثیر ۱۵۰۰ mL از $HClO_4$ ۰.۳۹۱۲ M قرار گرفت و برای حذف SO_2 تشکیل شده جوشانده شد.

(الف) چند گرم SO_2 متصاعد شد؟

(ب) غلظت واکنشگر واکنش نکرده (HCl یا Na_2SO_3) بعد از کامل شدن واکنش چه

بود؟

۴۰-۲. چنانچه ۲۰۰۰ mL از محلول ۱۰۰۰٪ $MgCl_2$ (w/v) با ۴۰۰ mL از

Na_3PO_4 ۰.۱۷۵۳ M و اضافی NH_4^+ مورد عمل قرار بگیرد، چه جرمی از

$MgNH_4PO_4$ رسوب می‌کند؟ مولاریته واکنشگر اضافی ($MgCl_2$ یا Na_3PO_4) بعد از

کامل شدن رسوبگیری چیست؟

*۴۱-۲. چه حجمی از $AgNO_3$ ۰.۱۰۰۰ M لازم است تا تمام I^- موجود در ۲۰۰۰ mL از

محلولی را که حاوی KI ۲۶۴۳ ppt است، رسوب دهد؟

۴۲-۲. دقیقاً ۷۵۰۰ mL از یک محلول حاوی ۶۵۰۱ ppm از $Ba(NO_3)_2$ با ۲۰۰۰ mL از

محلولی که نسبت به $Al_2(SO_4)_3$ ۰.۴۱۰۰ M است، مخلوط می‌شود.

(الف) جرم $BaSO_4$ جامد تشکیل شده چیست؟

(ب) مولاریته واکنشگر واکنش نکرده [$Ba(NO_3)_2$ یا $Al_2(SO_4)_3$] چیست؟

شیمی محلول آبی

در این فصل شیمی محلول آبی شامل تعادل شیمیایی و محاسبات ثابت تعادل اساسی را بررسی می‌کنیم. این موضوع در اکثر درسهای شیمی عمومی بررسی می‌شود.

۳ الف. ترکیب شیمیایی محلولهای آبی

آب متداولترین حلال موجود روی زمین است که به سهولت خالص سازی می‌شود و سمی نیست. بنابراین آب گسترده‌ترین کاربرد را به عنوان محیط برای انجام تجزیه‌های شیمیایی دارد.

۳ الف - ۱. محلولها و الکترولیتها

اکثر حل شده‌هایی را که بررسی می‌کنیم الکترولیت‌اند. این حل شده‌ها هنگام انحلال در آب یا برخی از حلالهای دیگر یون تشکیل می‌دهند و الکتریسته را هدایت می‌کنند. الکترولیتهای قوی تقریباً به طور کامل در یک حلال یونیده می‌شوند، در حالی که الکترولیتهای ضعیف تنها به طور جزئی یونیده می‌گردند. بنابراین، الکترولیتهای ضعیف در مقایسه با الکترولیتهای قوی الکتریسته را به میزان کمتری هدایت می‌کنند. مجموعه‌ای از حل شده‌ها که به عنوان الکترولیت قوی و ضعیف در آب عمل می‌کنند در جدول ۳-۱ آمده است. در بین الکترولیتهای قوی اسیدها، بازها و نمکها قرار دارند.

واکنش یک اسید با یک باز یک نمک تولید می‌کند. مثالها عبارت‌اند از NaCl ، Na_2SO_4 و NaOOCCH_3 (سدیم استات).

۳ الف - ۲. اسیدها و بازها

در سال ۱۹۲۳، دو شیمیدان، جی.ان. برونشتد در دانمارک و جی.ام. لوری در انگلستان به طور

جدول ۳-۱ دسته‌بندی الکترولیتها

قوی	ضعیف
۱- اسیدهای معدنی HNO_3 ، HClO_4 ، H_2SO_4^*	۱- بسیاری از اسیدهای معدنی از جمله H_2CO_3 ، HBrO_3 ، HClO_3 ، HBr ، HI ، HCl H_2SO_3 ، H_2S ، H_3PO_4 ، H_3BO_3
۲- هیدروکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی	۲- اکثر اسیدهای آلی
۳- اکثر نمکها	۳- آمونیاک و اکثر بازهای آلی
	۴- هالیدها، سیانیدها، و تیوسیاناتهای Cd ، Zn ، Hg

H_2SO_4^* به‌طور کامل به یونهای HSO_4^- و H_3O^+ تفکیک می‌شود و به این دلیل به عنوان یک الکترولیت قوی دسته‌بندی می‌شود. به هر حال، باید توجه کرد که HSO_4^- یک الکترولیت ضعیف است و تنها به‌طور جزئی تفکیک می‌شود.

مستقل نظریه‌ای برای رفتار اسید و باز پیشنهاد کردند که به‌ویژه در شیمی تجزیه مفید است. برطبق نظریهٔ برونشتد-لوری، اسید یک پروتون‌ده و باز یک پروتون‌پذیر است. برای اینکه یک گونه به عنوان اسید عمل کند، یک پروتون‌پذیر (یا باز) باید موجود باشد. همچنین اگر گونه‌ای بخواهد به عنوان باز عمل کند، یک پروتون‌ده (یا اسید) باید موجود باشد.

اسیدها و بازهای مزدوج

یک جنبهٔ مهم نظریهٔ برونشتد-لوری این تفکر است که چنانچه اسیدی پروتون از دست دهد، گونه‌ای تولید می‌کند که یک پروتون‌پذیر بالقوه است و باز مزدوج اسید مادر نامیده می‌شود. مثلاً، هنگامی که گونهٔ اسید، پروتون از دست دهد، گونهٔ باز برطبق واکنش زیر تشکیل می‌شود



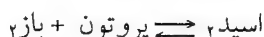
اسید حجمی است که پروتون از دست می‌دهد؛ باز حجمی است که پروتون می‌پذیرد.

اسید تنها در تماس با یک پروتون‌پذیر (یک باز) پروتون از دست می‌دهد. به همین نحو، یک باز تنها در تماس با یک پروتون‌ده (یک اسید) پروتون می‌پذیرد.

باز مزدوج گونه‌ای است که در اثر از دست دادن پروتون توسط اسید تشکیل می‌شود. مثلاً، یون استات باز مزدوج استیک اسید است؛ به همین نحو، یون آمونیوم اسید مزدوج آمونیاک است.

اسید مزدوج گونه‌ای است که در اثر پذیرفتن یک پروتون توسط یک باز تشکیل می‌شود.

در اینجا، اسید_۱ و باز_۱ را زوج اسید / باز مزدوج می‌نامند. به طور مشابه، هر باز در نتیجه پذیرش یک پروتون، یک اسید مزدوج تولید می‌کند. یعنی



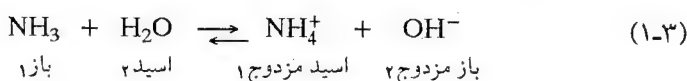
هنگامی که دو فرایند را ترکیب کنیم، نتیجه یک واکنش اسید / باز، یا خنثی‌سازی است



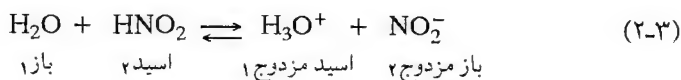
میزانی که این واکنش به طرف راست پیش می‌رود، به تمایل نسبی دو باز برای پذیرش پروتون (یا دو اسید برای دادن پروتون) بستگی دارد. مثالهایی از روابط اسید / باز مزدوج در معادلات ۱-۳ تا ۴-۳ نشان داده شده است.

یک جسم تنها در تماس با یک باز به عنوان یک اسید عمل می‌کند و یک جسم تنها در تماس با یک اسید به عنوان باز رفتار می‌نماید.

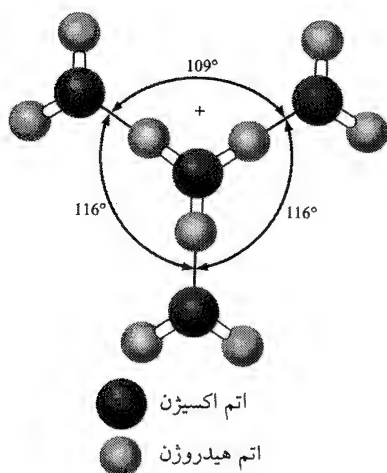
بسیاری از حلالها پروتون‌ده یا پروتون‌پذیرند و لذا می‌توانند رفتار بازی یا اسیدی در اجسام حل شده در خود القا کنند. مثلاً، در محلول آبی آمونیاک، آب می‌تواند پروتون از دست بدهد و لذا نسبت به حل شده به عنوان یک اسید عمل کند:



در این واکنش، آمونیاک (باز_۱) با آب که اسید_۲ است واکنش می‌دهد تا یون آمونیوم اسید مزدوج (اسید_۱) یون هیدروکسید را که باز مزدوج (باز_۲) آب اسید است، تولید کند. در مقابل، آب در محلول آبی نیترواسید به عنوان یک پروتون‌پذیر عمل می‌کند:



به نظر می‌رسد که گونه H_9O_4^+ شکل غالب پروتون آپیوشیده باشد. ساختار آن به صورت زیر است: به منظور راحتی، در این کتاب نماد ساده‌تر H_3O^+ را برای نشان دادن پروتون آپیوشیده در فصلهایی که با تعادلهای اسید / باز و با محاسبات تعادلی اسید / باز سروکار دارند به کار می‌بریم. در سایر



فصلها به سادگی از H^+ استفاده می‌کنیم. توجه کنید که H^+ ، H_3O^+ ، $H_9O_4^+$ همگی نشانگر پروتون حلالیوشیده‌اند.



سوانت آرنیوس (۱۸۵۹ تا ۱۹۲۷)، شیمیدان سوئدی، بسیاری از تفکرات اولیه دربارهٔ تفکیک یونی در محلول را فرمولبندی کرد. ابتدا تفکرات وی مورد قبول واقع نشد؛ در واقع پایستترین نمرهٔ قبولی را برای گذراندن امتحان Ph.D دریافت کرد. آرنیوس در سال ۱۹۰۳ جایزهٔ نوبل در شیمی را برای این تفکرات انقلابی خود دریافت کرد. وی یکی از اولین دانشمندانی بود که رابطهٔ بین مقدار کربن دیوکسید در جو و دمای محیط را پیشنهاد کرد؛ پدیده‌ای که امروزه به نام اثر گلخانه‌ای معروف است.

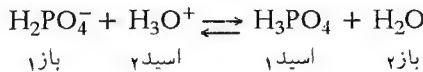
یون نیتريت باز مزدوج اسید HNO_2 است. اسید مزدوج در این مورد پروتون آبپوشیده نوشته شده به صورت H_3O^+ است. این گونه را یون هیدرونیوم می‌نامند و متشکل از یک

پروتون پیوندشده کووالانسی به یک مولکول آب است. آبیوشیده‌های بالاتر مانند $H_3O_2^+$ و $H_9O_4^+$ نیز در محلولهای آبی پروتونها وجود دارند. به هر حال، برای راحتی، شیمیدانان اغلب نماد H_3O^+ یا ساده‌تر، H^+ را در نوشتن معادلات شیمیایی که در آنها پروتون درگیر است، به کار می‌برند.

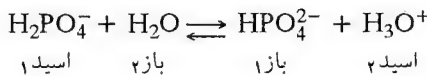
نکته ۱-۳

گونه‌های آمفوتر

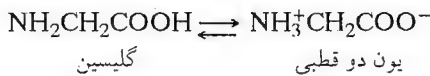
برخی از ترکیبات هم به صورت اسید و هم به صورت باز رفتار می‌کنند. مثالی در این مورد یون دی‌هیدروژن فسفات، $H_2PO_4^-$ ، است که در تماس با یک پروتون‌ده مانند H_3O^+ به عنوان یک باز رفتار می‌کند:



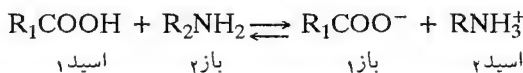
در اینجا، H_3PO_4 اسید مزدوج باز اولیه است. در تماس با یک پروتون‌پذیر مانند آب، $H_2PO_4^-$ به عنوان یک اسید رفتار می‌کند و باز مزدوج HPO_4^{2-} را تشکیل می‌دهد:



آمینواسیدهای ساده دسته مهمی از ترکیبات آمفوترند که حاوی یک گروه عاملی هم اسید و هم بازند. هنگامی که یک آمینواسید مانند گلیسین در آب حل شود، متحمل نوعی واکنش درونی اسید/باز می‌شود و یک یون دوقطبی تولید می‌کند، گونه‌ای که هم یک بار مثبت و هم یک بار منفی حمل می‌کند. لذا



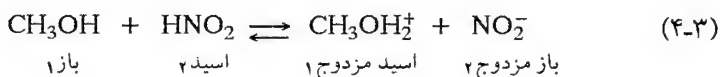
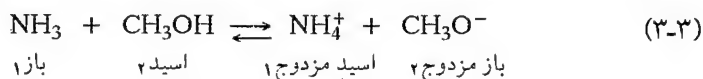
این واکنش مشابه واکنش اسید/بازی است که بین یک کربوکسیلیک اسید و یک آمین مشاهده کردیم:



حلالهای آمفوتر

آب یک مثال کلاسیک از حلالهای آمفوتری است؛ یعنی آب حلالی است که بسته به جسم حل شده، می‌تواند هم به صورت یک اسید (معادله ۱-۳) و هم به صورت یک باز (معادله ۲-۳) حل شده،

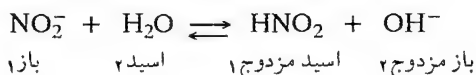
عمل کند. سایر حلالهای آمفوتری متداول عبارت‌اند از متانول، اتانول و استیک‌اسید بی‌آب. مثلاً در متانول، تعادلهای مشابه تعادلهای نشان داده‌شده در معادلات ۱-۳ و ۲-۳ عبارت‌اند از:



آب می‌تواند هم به‌صورت یک اسید و هم به‌صورت یک باز عمل کند.

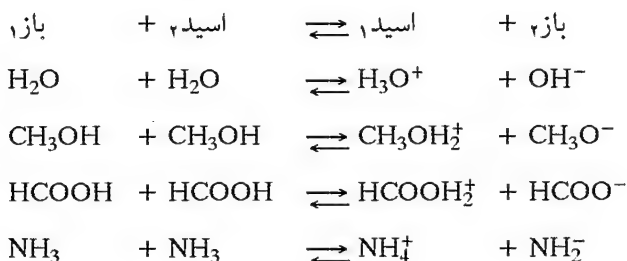
حلالهای آمفوتر در تماس با یک حل‌شده بازی به‌صورت یک اسید و در تماس با یک حل‌شده اسیدی به‌صورت یک باز عمل می‌کنند.

باید تأکید کرد اسیدی که پروتون از دست می‌دهد، یک باز مزدوج می‌شود که قادر است یک پروتون بپذیرد تا اسید اولیه را تشکیل دهد؛ عکس این عمل نیز صادق است. لذا، یون نیتريت، گونه‌ای که با حذف یک پروتون از نیترواسید تولید می‌شود، یک پذیرنده بالقوه پروتون از یک پروتون‌ده مناسب است. همین واکنش است که باعث می‌شود تا محلول آبی سدیم‌نیتريت کمی بازی شود:



۳ الف - ۳. خود پروتونکافتی

حلالهای آمفوتر متحمل خود یونشی، یا خود پروتونکافتی می‌شوند تا یک زوج گونه یونی تشکیل دهند. خود پروتونکافتی باز هم مثال دیگری از رفتار اسید / باز است که با معادلات زیر نشان داده می‌شوند:



میزان خود پروتونکافتی که آب در دمای اتاق متحمل می‌شود ناچیز است. لذا، غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید در آب خالص تنها در حدود $10^{-7} M$ است. علی‌رغم مقادیر کم این غلظتها، این واکنش تفکیک در درک رفتار محلولهای آبی از اهمیت زیادی برخوردار است.

۳ الف - ۴. قدرت اسیدها و بازها

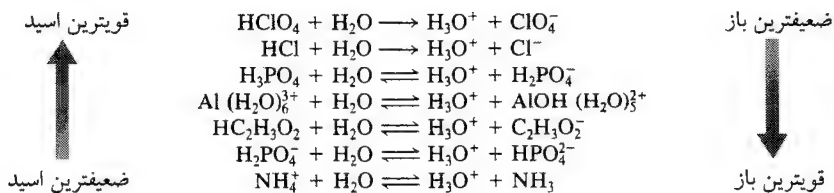
واکنش تفکیک چند اسید متداول در آب در شکل ۱-۳ نشان داده شده است. دو اسید اول قوی‌اند، زیرا واکنش با حلال به حدی کامل است که هیچ مولکول حل‌شده تفکیک‌نشده‌ای در محلول آبی باقی نمی‌ماند. بقیه اسید ضعیف‌اند که با آب به طور ناکامل واکنش می‌دهند و محلولهایی تولید می‌کنند که حاوی مقادیر قابل توجهی هم از اسید مادر و هم باز مزدوج آن هستند. توجه کنید که اسیدها می‌توانند کاتیونی، آنیونی یا از نظر الکتریکی خنثی باشند.

اسیدهای قوی متداول عبارت‌اند از HCl ، $HClO_4$ ، HNO_3 ، اولین پروتون در H_2SO_4 ، HBr ، HI و اسیدهای سولفونیک آلی، RSO_3H .

در شکل ۱-۳ اسیدها، از بالا به پایین به ترتیب ضعیفتر می‌شوند. پرکلریک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید کاملاً تفکیک می‌شوند. در مقابل، تنها حدود ۱٪ استیک‌اسید ($HC_2H_3O_2$) تفکیک می‌شود. یون آمونیوم حتی یک اسید ضعیفتر است؛ تنها حدود ۱٪ این یون به یونهای هیدرونیوم و مولکولهای آمونیاک تفکیک می‌شود.

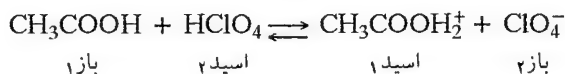
عمومیت دیگر نشان داده‌شده در شکل ۱-۳ این است که ضعیفترین اسیدها قویترین بازهای مزدوج را تشکیل می‌دهند؛ یعنی، آمونیاک در مقایسه با هر بازی در بالای خود، تمایل بیشتری برای پروتون دارد. یونهای پرکلرات و کلرید هیچ تمایلی برای پروتون ندارند.

بازهای قوی متداول عبارت‌اند از $NaOH$ ، KOH ، $Ba(OH)_2$ و هیدروکسیدهای آمونیوم نوع چهارم، R_4NOH ، که در آن R یک گروه آلکیل مانند CH_3 یا C_2H_5 است.



شکل ۱-۳. واکنشهای تفکیک و قدرت نسبی از اسیدهای متداول و بازهای مزدوج آنها

تمایل یک حلال برای پذیرفتن یا دادن پروتونها، قدرت یک اسید یا باز حل شده در آن را تعیین می‌کند. مثلاً، پرکلریک اسید و هیدروکلریک اسید در آب، اسید قوی‌اند. در صورتی که استیک اسید بی‌آب که در مقایسه با آب یک پروتون‌پذیر ضعیف‌تر است، به عنوان یک حلال جایگزین شود، هیچ کدام از این دو اسید به طور کامل تفکیک نمی‌شود؛ در عوض، تعادلهای زیر برقرار می‌شوند:



در بین تمام اسیدهای قوی فهرست شده در یادداشت حاشیه‌ای بالا، تنها هیدروکلریک اسید در متانول و اتانول یک اسید قوی است. لذا، این دو الکلی نیز حلالهای تمایز گذارند.

به هر حال، پرکلریک اسید در این حلال، در مقایسه با هیدروکلریک اسید، به طور قابل توجهی قویتر است؛ تفکیک آن حدود ۵۰۰۰ مرتبه بیشتر است. لذا استیک اسید به عنوان یک حلال تمایزگذار نسبت به این دو اسید عمل می‌کند و تفاوت‌های ذاتی در قدرت اسیدی آنها را آشکار می‌سازد. از طرف دیگر، آب یک حلال هم‌ترازکننده برای اسیدهای پرکلریک، هیدروکلریک، نیتریک و سولفوریک است، زیرا تمام چهار اسید به طور کامل در این حلال یونیده می‌شوند و لذا هیچ تفاوتی در قدرت آنها مشاهده نمی‌شود. حلالهای تمایزگذار و هم‌ترازکننده برای بازها نیز وجود دارد.

در یک حلال تمایزگذار، اسیدهای مختلف با درجات متفاوتی تفکیک می‌شوند و لذا قدرتهای متفاوتی دارند. در یک حلال هم‌ترازکننده، چند اسید به طور کامل تفکیک می‌شوند و لذا قدرت یکسانی دارند.

۳. تعادلهای شیمیایی

واکنشهای شیمیایی به کار رفته در شیمی تجزیه هیچ‌گاه به تبدیل کامل واکنش دهنده‌ها به محصولات منجر نمی‌شوند. در عوض، به یک حالت تعادل شیمیایی می‌رسند که در آن نسبت غلظت واکنش دهنده‌ها و محصولات ثابت است. رابطه ثابت تعادل یک معادله جبری است که رابطه بین واکنش دهنده‌ها و محصولات را در تعادل توصیف می‌کنند. علاوه بر موارد دیگر، رابطه ثابت تعادل امکان محاسبه خطای حاصل از مقدار آنالیت واکنش نکرده را هنگامی که حالت پایا فرا می‌رسد، میسر می‌سازد.

بحثی که در زیر می‌آید، با استفاده از رابطه ثابت‌های تعادل جهت کسب اطلاعات دربارهٔ

سیستمهای تجزیه‌ای که در آنها بیش از یک یا دو تعادل درگیر نیست سروکار دارد. در فصل ۷ این روشها در مورد سیستمهای حاوی چند تعادل همزمان به کار گرفته می‌شود. با چنین سیستمهای پیچیده‌ای اغلب در شیمی تجزیه سروکار خواهیم داشت.

۳-۱. در حالت تعادل

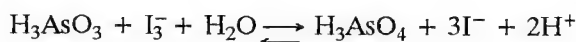
تعادل زیر را در نظر بگیرید



سرعت این واکنش و میزان پیشرفت آن به طرف راست را می‌توان به سادگی با مشاهده رنگ نارنجی - قرمز یون تری‌یدید I_3^- (سایر شرکت‌کنندگان در واکنش بی‌رنگ‌اند) مورد قضاوت قرار داد. مثلاً اگر ۱ میلی‌مول از آرسنیک اسید H_3AsO_4 به ۱۰۰ mL از محلول حاوی ۳ میلی‌مول پتاسیم یدید اضافه شود، رنگ قرمز یون تری‌یدید بلافاصله ظاهر می‌شود و طی چند ثانیه، شدت رنگ ثابت باقی می‌ماند که نشان می‌دهد غلظت تری‌یدید ثابت شده است (تصویر رنگی شماره ۶ الف را ببینید).

هنگامی تعادل فرا می‌رسد، خواص یک سیستم مانند رنگ بدون تغییر باقی می‌ماند.

یک محلول با شدت رنگ یکسان (و بنابراین غلظت تری‌یدید یکسان) را نیز می‌توان با افزایش ۱ میلی‌مول از آرسنیواسید H_3AsO_3 به ۱۰۰ mL از محلول حاوی ۱ میلی‌مول یون تری‌یدید تولید کرد (تصویر رنگی شماره ۶ ب را ببینید). در اینجا، شدت رنگ در آغاز بیشتر از محلول اول است، ولی در نتیجه واکنش زیر به سرعت کاهش می‌یابد:



در نهایت، رنگ دو محلول یکسان می‌شود. بسیاری از ترکیبهای دیگر شامل چهار واکنش‌دهنده محلولهایی به دست می‌دهند که از دو ترکیب تشریح‌شده در بالا متمایز ناپذیرند.

بحث بالا نشان می‌دهد که رابطه غلظت در تعادل شیمیایی (یعنی، وضعیت تعادل) مستقل از راهی است که توسط آن حالت تعادل فرا می‌رسد. با این حال، این رابطه با اعمال تنشی به سیستم تغییر می‌کند. چنین تنشهایی عبارت‌اند از تغییرات در دما، در فشار (اگر یکی از واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات گاز باشد)، یا در کل غلظت یک واکنش‌دهنده یا یک محصول. این اثرها را می‌توان از اصل لوشاتلیه پیش‌بینی کرد که می‌گوید موقعیت تعادل شیمیایی همیشه در جهتی جابه‌جا می‌شود که تمایل دارد اثر تنش اعمال‌شده را خنثی کند. لذا یک افزایش در دما،

رابطه غلظت را در جهتی تغییر می دهد که تمایل دارد گرما جذب کند، یا یک افزایش در فشار شرکت کنندگانی را ترجیح می دهد که حجم کل کوچکتری را اشغال کنند.

موقعیت یک تعادل شیمیایی مستقل از راهی است که توسط آن تعادل برقرار می شود.

اصل لوشاتلیه می گوید که موقعیت یک تعادل همیشه در جهتی جابه جا می شود که تنش اعمال شده به سیستم را خنثی کند.

در یک تجزیه، اثر وارد کردن مقداری اضافی از یک گونه شرکت کننده در یک مخلوط واکنش به ویژه مهم است. در اینجا، تنش حاصل با جابه جایی تعادل در جهتی خنثی می شود که به طور جزئی جسم اضافه شده را مصرف کند. لذا، برای تعادلی که بررسی کردیم (معادله ۳-۵)، افزایش آرسنیک اسید (H_3AsO_4) یا یون هیدروژن باعث افزایش در رنگ در اثر تشکیل بیشتر یون تری یدید و آرسنیو اسید می شود؛ افزایش آرسنیو اسید اثر معکوس دارد. جابه جایی تعادل انجام شده توسط تغییر مقدار یکی از گونه های شرکت کننده را قانون اثر جرم می نامند.

در صورتی که بتوانیم سیستم مورد بحث را در سطح مولکولی بررسی کنیم، مشاهده خواهیم کرد که واکنش بین گونه های شرکت کننده حتی بعد از برقراری تعادل ادامه دارد. نسبت ثابت غلظت واکنش دهنده ها و محصولات از برابری سرعت واکنش رفت و برگشت حاصل می شود. به عبارت دیگر، تعادل شیمیایی یک حالت دینامیکی است که در آن سرعت واکنشهای رفت و برگشت یکسان است.

واکنشهای شیمیایی در حالت تعادل متوقف نمی شوند. در عوض، مقدار واکنش دهنده ها و محصولات ثابت است، زیرا سرعت واکنشهای رفت و برگشت برابر است.

۳-۲. رابطه ثابت تعادل

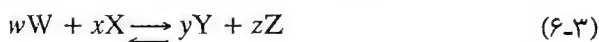
اثر غلظت (یا فشار در صورتی که گونه ها گاز باشند) بر موقعیت تعادل شیمیایی به راحتی به طور کمی با رابطه ثابت تعادل تشریح می شود. چنین رابطه هایی قبلاً از نظریه ترمودینامیکی به دست آمدند.

ترمودینامیک شاخه ای از علم شیمی است که با تغییرات انرژی در واکنشهای شیمیایی سر و کار دارد. موقعیت یک تعادل شیمیایی را می توان به این تغییرات انرژی ربط داد.

این رابطه ها اهمیت عملی زیادی دارند، زیرا امکان پیش بینی جهت و کامل شدن یک واکنش

شیمیایی را میسر می‌سازند. با این حال باید تأکید کنیم که رابطه ثابت تعادل هیچ اطلاعاتی درباره سرعتی که در آن تعادل برقرار می‌شود در اختیار نمی‌گذارد. در واقع، گاهی با واکنشهایی سروکار داریم که ثابتهای تعادل بسیار مناسبی دارند، ولی به علت سرعت کند خود، کاربرد تجزیه‌ای زیادی ندارند. با استفاده از یک کاتالیزگر که رسیدن به حالت تعادل را بدون تغییر در موقعیت آن سرعت می‌بخشد، اغلب می‌توان بر این محدودیت غلبه کرد.

حال یک معادله کلی برای تعادل شیمیایی را در نظر می‌گیریم



که در آن حروف بزرگ نماینده فرمول گونه‌های شیمیایی شرکت‌کننده و حروف کوچک ایرانیک اعداد صحیح کوچک لازم برای موازنه کردن معادله‌اند. لذا، بر طبق معادله، w مول از W با x مول از X واکنش می‌دهد تا y مول از Y و z مول از Z به دست دهد. رابطه ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر است

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} \quad (۷-۳)$$

که در آن عبارتهای داخل کروشه معانی زیر را دارند:

- (۱) غلظت مولار در صورتی که گونه یک جسم حل شده باشد،
- (۲) فشار جزئی برحسب اتمسفر در صورتی که گونه یک گاز باشد؛ در واقع، اغلب عبارت داخل کروشه (مثلاً $[Z]$ در معادله ۷-۳) را با نماد P_Z جایگزین می‌کنیم که نماینده فشار جزئی گاز Z برحسب اتمسفر است.

رابطه ثابت تعادل هیچ اطلاعاتی درباره اینکه یک واکنش شیمیایی به حدی سریع است که می‌تواند در یک تجزیه به کار گرفته شود در اختیار نمی‌گذارد.



کاتوگولدرگ (۱۸۳۶ تا ۱۹۰۲) و پیتر واگ (۱۸۳۳ تا ۱۹۰۰) شیمیدانان نروژی بودند که علاقه

اولیه آنها در رشته ترمودینامیک بود. در سال ۱۸۶۴ این دو دانشمند برای اولین بار قانون اثر جرم را پیشنهاد کردند که در معادله ۷-۳ بیان شده است.

در صورتی که یک (یا چند) گونه در معادله ۷-۳، مایع خالص، جامد خالص، یا حلال به مقدار اضافی باشد، هیچ عبارتی برای این گونه در رابطه ثابت تعادل ظاهر نمی شود. مثلاً، اگر Z در معادله ۶-۳ حلال H_2O باشد، رابطه ثابت تعادل به صورت زیر ساده می شود

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w [X]^x}$$

دلیل این ساده سازی در بخش زیر مشخص می شود.

در صورتی که Z یک گاز باشد، $[Z]$ در معادله ۷-۳ با p_Z جایگزین می شود. در صورتی که Z یک مایع خالص، یک جامد خالص و یا یک حلال به مقدار اضافی باشد، هیچ عبارتی برای این گونه در معادله منظور نمی شود.

ثابت K در معادله ۷-۳ یک کمیت عددی وابسته به دماست که ثابت تعادل نامیده می شود. توجه کنید که طبق قرارداد، غلظت محصولات تعادل همیشه در صورت رابطه ثابت تعادل و غلظت واکنش دهنده ها در مخرج آن ظاهر می شود.

به خاطر داشته باشید: معادله ۷-۳ تنها تقریبی از رابطه ثابت تعادل است. رابطه دقیق شکل زیر را دارد:

$$K = \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_W^w a_X^x} \quad (۸-۳)$$

که در آن a_X, a_W, a_Z, a_Y فعالیت گونه های X, W, Z, Y است (بخش ۸ ب را ببینید).

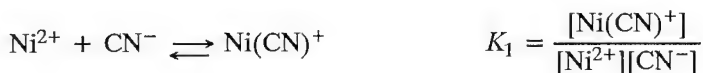
معادله ۷-۳ تنها یک شکل تقریبی از رابطه ثابت تعادل ترمودینامیکی است. شکل واقعی با معادله ۸-۳ نشان داده شده است. به طور کلی از شکل تقریبی استفاده خواهیم کرد، زیرا کاربرد این شکل ساده تر است و به وقت کمتری نیاز دارد. در بخش ۸ ب نشان خواهیم داد که چه موقع کاربرد معادله ۷-۳ ممکن است به خطاهای جدی در محاسبات تعادلی منجر شود و چگونه معادله ۸-۳ در چنین مواردی به کار برده می شود.

۳-۲. انواع ثابتهای تعادل که در شیمی تجزیه با آنها سروکار داریم

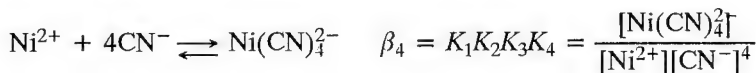
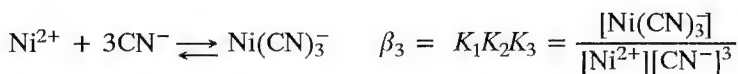
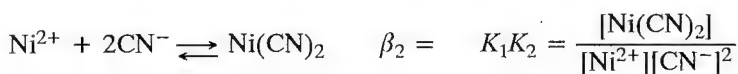
انواع تعادل‌های شیمیایی و ثابتهای تعادل که در شیمی تجزیه مهم‌اند در جدول ۲-۳ خلاصه شده‌اند. کاربردهای اصلی برخی از این ثابتها در بندهای زیر نشان داده می‌شود.

نکته ۲-۳

ثابتهای تشکیل مرحله‌ای و کلی برای یونهای کمپلکس
ثابتهای تشکیل مرحله‌ای با K_i نشان داده شده است. مثلاً

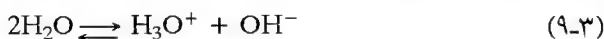


ثابتهای کلی با نماد β_n نشان داده شده است. لذا



ثابت حاصلضرب یونی آب

محلولهای آبی حاوی مقادیر کوچکی از یونهای هیدرونیوم و هیدروکسید هستند و در نتیجه واکنش تفکیک به صورت زیر است



جدول ۲-۳ تعادها و ثابتهای تعادل مهم در شیمی تجزیه

رابطه ثابت تعادل	مثال نوعی	نام و نماد ثابت تعادل	نوع تعادل
$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$	$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	K_w ، ثابت حاصلضرب یونی	تفکیک آب
$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	K_{sp} ، حاصلضرب انحلالپذیری	تعادل ناممکن بین جسم کم انحلالپذیر و یونهای آن در محلول سیر شده
$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	K_a یا K_b ، ثابت تفکیک	تفکیک اسید یا باز ضعیف
$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$		
$\beta_f = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	β_n ، ثابت تشکیل	تشکیل یون کمپلکس
$K_{\text{اکسایش}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{اکسایش}}$	تعادل اکسایش / کاهش
$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}}$	$\text{I}_2(aq) \rightleftharpoons \text{I}_2(org)$	K_d	تعادل توزیع بین حلالهای استخراج‌ناپذیر

ثابت تعادل برای این واکنش را می‌توان مانند معادله ۷-۳، فرمولبندی کرد:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (۱۰-۳)$$

غلظت آب در محلولهای آبی رقیق در مقایسه با غلظت یونهای هیدروژن و هیدروکسید بسیار زیاد است. در نتیجه، $[\text{H}_2\text{O}]$ را می‌توان در معادله ۱۰-۳ ثابت در نظر گرفت و نوشت

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (۱۱-۳)$$

که در آن ثابت جدید K_w یک نام خاص دارد و ثابت حاصلضرب یونی آب نامیده می‌شود.

نکته ۳-۳

چرا $[\text{H}_2\text{O}]$ در رابطه ثابت تعادل برای محلولهای آبی ظاهر نمی‌شود در محلول آبی رقیق غلظت مولار آب به صورت زیر است

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18.0 \text{ g H}_2\text{O}} = 55.6 \text{ M}$$

فرض کنیم که 1 mol HCl در 1 L آب داریم. وجود این اسید تعادل نشان داده شده در معادله ۹-۳ را به طرف چپ جابه‌جا می‌کند. با این حال، معمولاً تنها 10^{-7} mol/L از OH^- در آب وجود دارد تا پروتونهای اضافه‌شده را مصرف کند. لذا، حتی اگر تمام یونهای OH^- به H_2O تبدیل شود، غلظت آب تنها به صورت زیر افزایش می‌یابد

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55.6 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} + 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{L H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol OH}^-} \approx 55.6 \text{ M}$$

درصد تغییر در غلظت آب به صورت زیر است

$$\frac{10^{-7} \text{ M}}{55.6 \text{ M}} \times 100\% = 2 \times 10^{-7}\%$$

که در واقع بسیار کوچک است. لذا $K[\text{H}_2\text{O}]^2$ در معادله ۱۰-۳ برای تمام اهداف عملی ثابت است. یعنی

$$K(55.6)^2 = K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

در 25°C ، ثابت حاصلضرب یونی برای آب $10^{-14} \times 1.0 \times 10^{-14}$ است. به منظور سادگی، در دمای اتاق $K_w \approx 1.0 \times 10^{-14}$ را در نظر می‌گیریم. وابستگی این ثابت به دما در جدول ۳-۳ نشان داده شده است.

ثابت حاصلضرب یونی برای آب، محاسبه آسان غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید محلولهای آبی را ممکن می‌سازد.

مثال ۱-۳

غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید آب را در 25°C و 100°C محاسبه کنید. از آنجا که OH^- و H_3O^+ تنها از تفکیک آب حاصل می‌شوند، غلظت آنها باید یکسان باشد:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

با جایگزینی در معادله ۱۱-۳ داریم

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = K_w$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w}$$

در 25°C

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1.0 \times 10^{-14}} = 1.0 \times 10^{-7}$$

در 100°C ، با توجه به جدول ۳-۳ داریم

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7.0 \times 10^{-7}$$

مثال ۲-۳

غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید را در محلول آبی 0.200M NaOH محاسبه کنید.

جدول ۳-۳ تغییر K_w با دما	
K_w	دما، $^{\circ}\text{C}$
0.114×10^{-14}	۰
1.01×10^{-14}	۲۵
5.47×10^{-14}	۵۰
49×10^{-14}	۱۰۰

سدیم هیدروکسید الکترولیتی قوی است و سهم آن در غلظت یون هیدروکسید این محلول 0.200 mol/L است. مانند مثال ۱-۳، یونهای هیدروکسید و یونهای هیدرونیوم به مقدار مساوی از تفکیک آب به دست می آیند. بنابراین، می توان نوشت

$$[\text{OH}^-] = 0.200 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

که در آن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ یونهای هیدروکسید حاصل از حلال را به حساب می آورد. با این حال، غلظت OH^- حاصل از آب، در مقایسه با 0.200 ناچیز است، لذا می توان نوشت

$$[\text{OH}^-] \approx 0.200$$

بنابراین معادله ۱۱-۳ برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم به کار برده می شود:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{0.200} = 5.00 \times 10^{-14}$$

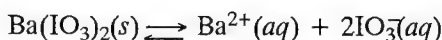
توجه کنید که تقریب

$$[\text{OH}^-] = 0.200 + 5.00 \times 10^{-14} \approx 0.200$$

خطای قابل توجهی به وجود نمی آورد.

ثابت حاصلضرب انحلالپذیری

اکثر نمکهای کم محلول در محلولهای آبی سیرشده اساساً به طور کامل تفکیک می شوند. مثلاً، هنگامی که مقداری اضافی از باریم یدات با آب به حالت تعادل برسد، فرایند تفکیک با معادله زیر توصیف می شود



کاربرد معادله ۷-۳ می دهد

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2}{[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)]}$$

هنگامی که می گوئیم نمک کم محلول به طور کامل تفکیک می شود، منظور، این نیست که تمام نمک حل می شود. در عوض، مقدار کمی که حل می شود، به طور کامل در محلول تفکیک می گردد.

مخرج کسر نماینده غلظت $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ در جامد است که فازی است جدا از محلول ولی در تماس با محلول سیرشده. با این حال، غلظت یک جسم در حالت جامد آن ثابت است. به عبارت

دیگر، تعداد مولهای $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ تقسیم بر حجم $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ جامد، بدون توجه به مقدار اضافی جامد موجود، ثابت است، بنابراین معادله بالا را می توان به شکل زیر نوشت

$$K[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)] = K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 \quad (۱۲-۳)$$

که در آن ثابت جدید را ثابت حاصلضرب انحلالپذیری یا حاصلضرب انحلالپذیری می نامند. شایان توجه است که معادله ۱۲-۳ نشان می دهد، مادام که مقداری جامد وجود دارد، وضعیت این تعادل مستقل از مقدار $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ است. یعنی، مهم نیست که مقدار چند میلی گرم یا چند گرم باشد.

برای اینکه بتوان معادله ۱۲-۳ را به کار برد، لازم است تنها مقداری جامد وجود داشته باشد. همیشه به خاطر داشته باشید که در غیاب $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ ، معادله ۱۲-۳ معتبر نیست.

جدولی از ثابت حاصلضرب انحلالپذیری تعداد زیادی از نمکهای معدنی در پیوست ۱ یافت می شود. مثالهایی که در زیر می آیند، برخی از کاربردهای نوعی رابطه حاصلضرب انحلالپذیری را به نمایش می گذارند. کاربردهای بیشتر در فصلهای ۷ و ۸ بررسی می شوند.

انحلالپذیری یک رسوب در آب خالص

می توان رابطه حاصلضرب انحلالپذیری را برای محاسبه انحلالپذیری یک جسم کم محلول که در آب یونیده می شود، به کار برد.

مثال ۳-۳

چند گرم از $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (487 g/mol) را می توان در 500 mL آب در 25°C حل کرد؟
 ثابت حاصلضرب انحلالپذیری $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ برابر 1.0×10^{-9} است (پیوست ۱). تعادل بین جامد و یونهای آن در محلول با معادله زیر توصیف می شود،



و لذا

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 1.0 \times 10^{-9}$$

با توجه به معادله توصیف کننده تعادل، مشاهده می شود که به ازای هر مول از $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ حل شده، ۱ مول Ba^{2+} تشکیل می شود. بنابراین،

$$[\text{Ba}^{2+}] = \text{انحلالپذیری مولار } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2$$

توجه کنید که انحلالپذیری مولی برابر با $[Ba^{2+}]$ یا $[IO_3^-]$ $1/2$ است.

واضح است که غلظت یdates دو برابر غلظت یون باریم است:

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}]$$

با جایگزینی معادلهٔ اخیر در رابطهٔ ثابت تعادل داریم

$$[Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{1.57 \times 10^{-9}}{4} \right)^{1/3} = 7.32 \times 10^{-4} \text{ M}$$

از آنجا که ۱ مول Ba^{2+} به ازای هر مول $Ba(IO_3)_2$ تولید می‌شود

$$\text{انحلالپذیری} = 7.32 \times 10^{-4} \text{ M}$$

برای محاسبهٔ تعداد میلی‌مولهای $Ba(IO_3)_2$ حل شده در ۵۰۰ mL محلول، می‌توان نوشت

$$Ba(IO_3)_2 \text{ تعداد میلی‌مول} = 7.32 \times 10^{-4} \frac{\text{mmol } Ba(IO_3)_2}{\text{mL}} \times 500 \text{ mL}$$

جرم $Ba(IO_3)_2$ در ۵۰۰ mL با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$Ba(IO_3)_2 \text{ جرم} = (7.32 \times 10^{-4} \times 500) \text{ mmol } Ba(IO_3)_2$$

$$\times 0.487 \frac{\text{g } Ba(IO_3)_2}{\text{mmol } Ba(IO_3)_2} = 0.178 \text{ g}$$

اثر یون مشترک بر انحلالپذیری یک رسوب. اثر یون مشترک، یعنی اثر قانون جرم پیش‌بینی شده از اصل لوشاتلیه که با مثالهای زیر نشان داده می‌شود.

مثال دیگری از اثر یون مشترک در تصویر رنگی شمارهٔ ۱ نشان داده شده است.

مثال ۴-۳

انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ را در محلولی که 0.200 M نسبت به $Ba(NO_3)_2$ است، محاسبه کنید.

انحلالپذیری دیگر برابر $[Ba^{2+}]$ نیست، زیرا $Ba(NO_3)_2$ نیز منبعی از یونهای باریم است. با این حال می‌دانیم که انحلالپذیری با $[IO_3^-]$ در ارتباط است:

$$Ba(IO_3)_2 \text{ انحلالپذیری مولار} = \frac{1}{2} [IO_3^-]$$

دو منبع یون باریم وجود دارد: $Ba(NO_3)_2$ و $Ba(IO_3)_2$. شرکت اولی 0.0200 M و شرکت دومی برابر با انحلالپذیری مولار، $1/2[IO_3^-]$ است. لذا

$$[Ba^{2+}] = 0.0200 + \frac{1}{2} [IO_3^-]$$

جایگزینی این مقادیر در رابطه حاصلضرب انحلالپذیری می‌دهد.

$$(0.0200 + \frac{1}{2} [IO_3^-]) [IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

از آنجا که حل دقیق برای $[IO_3^-]$ به حل معادله درجه سوم نیاز دارد، تقریبی به کار می‌بریم تا معادله جبری را ساده کند. با توجه به مقدار عددی کوچک K_{sp} ، می‌دانیم که انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ بزرگ نیست، و نتایج به دست آمده در مثال ۳-۳ تأییدی بر این امر است. مضافاً، یون باریم حاصل از $Ba(NO_3)_2$ انحلالپذیری محدود $Ba(IO_3)_2$ بیشتر را پس می‌زند. لذا، منطقی است جواب مسئله را با این فرض به دست آوریم که 0.0200 در مقایسه با $1/2 [IO_3^-]$ بزرگ است. یعنی، $0.0200 < 1/2 [IO_3^-]$ و

$$[Ba^{2+}] = 0.0200 + \frac{1}{2} [IO_3^-] \approx 0.0200$$

بنابراین، معادله اولیه به صورت زیر ساده می‌شود:

$$0.0200 [IO_3^-]^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[IO_3^-] = \sqrt{7.85 \times 10^{-8}} = 2.80 \times 10^{-4} \text{ M}$$

این فرض که $0.0200 \approx (0.0200 + 1/2 \times 2.80 \times 10^{-4})$ ، به نظر نمی‌رسد که باعث خطای جدی شود، زیرا عبارت دوم که نماینده مقدار Ba^{2+} حاصل از تفکیک $Ba(IO_3)_2$ است، تنها حدود ۷٪ مقدار 0.0200 است. در صورتی که تفاوت کمتر از ۱٪ باشد، معمولاً

فرضی از این نوع را رضایت بخش می دانیم.

$$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \text{ انحلالپذیری} = \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] = \frac{1}{2} \times 2.80 \times 10^{-4} = 1.40 \times 10^{-4} \text{ M}$$

در صورتی که این نتیجه را با انحلالپذیری باریم یدات در آب خالص (مثال ۳-۳) مقایسه کنیم، مشاهده می کنیم که وجود غلظت کوچکی از یون مشترک، انحلالپذیری $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ را با ضریب حدود پنج کاهش می دهد.

مثال ۵-۳

انحلالپذیری $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ را در محلولی که از مخلوط کردن ۲۰۰ mL از $0.100 \text{ M Ba}(\text{NO}_3)_2$ با ۱۰۰ mL از 0.100 M NaIO_3 تهیه شده است، محاسبه کنید. ابتدا باید مشخص کنیم که کدام یک از واکنش دهنده ها در حالت تعادل اضافی است. مقادیر برداشته عبارت اند از:

$$\text{Ba}^{2+} \text{ تعداد میلی مول} = 200 \text{ mL} \times 0.100 \text{ mmol/mL} = 20.0$$

$$\text{IO}_3^- \text{ تعداد میلی مول} = 100 \text{ mL} \times 0.100 \text{ mmol/mL} = 10.0$$

در صورتی که $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ کامل باشد

$$\text{تعداد میلی مول NaIO}_3 \text{ اضافی} = 10.0 - 2(20.0) = 6.0$$

لذا،

$$[\text{IO}_3^-] = \frac{6.0 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0.0200 \text{ M}$$

مانند مثال ۳-۳

$$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \text{ انحلالپذیری مولار} = [\text{Ba}^{2+}]$$

مع ذالک، در اینجا

$$[\text{IO}_3^-] = 0.0200 + 2[\text{Ba}^{2+}]$$

که در آن $2[\text{Ba}^{2+}]$ نماینده یدات شرکت کننده به وسیله $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ کم محلول است. با فرض اینکه $[\text{IO}_3^-] \approx 0.0200$ است، می توانیم یک جواب تقریبی به دست آوریم؛ لذا

$$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 \text{ انحلالپذیری} = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.0200)^2}$$

$$= 3.93 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

از آنجا که $3.93 \times 10^{-6} > 0.000000$ ، تقریب منطقی است.

اضافی $0.02M$ Ba^{2+} ، انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ را با ضریب حدود ۵ کاهش می‌دهد؛ همین تعداد اضافی IO_3^- ، انحلالپذیری را حدود ۲۰۰ برابر کاهش می‌دهد.

توجه کنید که نتایج حاصل از دو مثال آخر نشان می‌دهند که اضافی یونهای یدات در کاهش انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ ، در مقایسه با همان تعداد اضافی از یونهای باریم، به مراتب مؤثرتر است.

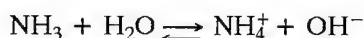
ثابت تفکیک اسیدها و بازها

هنگامی که یک اسید ضعیف یا یک باز ضعیف در آب حل شود، تفکیک جزئی رخ می‌دهد. بنابراین، برای نیترو اسید می‌توان نوشت:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

که در آن K_a ثابت تفکیک اسید برای نیترو اسید است. به طریق مشابه، ثابت تفکیک باز برای آمونیاک به صورت زیر است



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

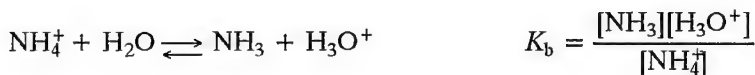
توجه کنید که $[H_2O]$ در مخرج هیچ کدام از معادلات ظاهر نمی‌شود، غلظت آب در مقایسه با غلظت اسید یا باز به حدی بزرگ است که تفکیک $[H_2O]$ را تقریباً تغییر نمی‌دهد، (نکته ۳-۳ را ببینید). درست مانند به دست آوردن ثابت حاصلضرب یونی آب، $[H_2O]$ در ثابت تعادل K_a و K_b وارد شده است. ثابت تفکیک اسیدها و بازها در پیوست ۲ آمده است.

ثابت تفکیک زوجهای اسید / باز مزدوج

رابطه‌های ثابت تفکیک برای آمونیاک و اسید مزدوج آن، یون آمونیوم را در نظر بگیرید:



$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$



با ضرب کردن یک رابطه ثابت تعادل در دیگری خواهیم داشت

$$K_a K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

ولی

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

و بنابراین

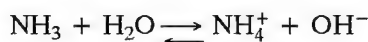
$$K_w = K_a K_b$$

(۱۳-۳)

این رابطه یک رابطه کلی برای تمام زوجهای اسید / باز مزدوج است. گردآوریهایی زیادی از داده‌های ثابت تعادل تنها ثابتهای تفکیک اسید را فهرست می‌کنند، زیرا به سادگی می‌توان ثابتهای تفکیک بازی را با استفاده از معادله ۱۳-۳ محاسبه کرد. مثلاً، در پیوست ۲ هیچ داده‌ای در مورد ثابت تفکیک آمونیاک (یا برای هیچ باز دیگری) مشاهده نمی‌کنیم. در عوض، ثابت تفکیک برای اسید مزدوج، یون آمونیوم را مشاهده می‌کنیم، یعنی



و می‌توان نوشت



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1.7 \times 10^{-14}}{5.7 \times 10^{-10}} = 3.0 \times 10^{-5}$$

نکته ۳-۴

قدرت نسبی زوجهای اسید / باز مزدوج

معادله ۱۳-۳ مشاهدات در شکل ۱۳-۳ را تأیید می‌کند که همچنان که اسید یک زوج اسید / باز مزدوج ضعیفتر می‌شود، باز آن قویتر می‌شود و بالعکس. بنابراین باز مزدوج یک اسید با ثابت تفکیک 10^{-2} ، یک ثابت تفکیک بازی برابر 10^{-12} و یک اسید با ثابت تفکیک 10^{-9} ، یک باز مزدوج با ثابت تفکیک برابر 10^{-5} خواهد داشت.

مثال ۶-۳

K_b برای تعادل زیر چیست؟



با توجه به پیوست ۲، مقدار K_a برابر $10^{-10} \times 6.2$ برای HCN است. لذا

$$K_b = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_b = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.6 \times 10^{-5}$$

غلظت یون هیدرونیوم در محلول اسید ضعیف. هنگامی که اسید ضعیف HA در آب حل می شود، دو تعادل برقرار می گردد که یون هیدرونیوم به دست می دهند:



معمولاً، یونهای هیدرونیوم تولیدشده از واکنش اول تفکیک آب را به حدی پس می زنند که شرکت یونهای هیدرونیوم حاصل از تعادل دوم ناچیز می شود. تحت این شرایط، یک یون H_3O^+ به ازای هر یون A^- تشکیل می شود و می توان نوشت

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (14-3)$$

مضافاً، جمع غلظتهای مولار اسید ضعیف و باز مزدوج آن باید برابر با غلظت تجزیه ای اسید c_{HA} باشد، زیرا محلول حاوی هیچ منبع دیگری از یونهای A نیست. لذا،

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (15-3)$$

با جایگزینی $[\text{H}_3\text{O}^+]$ برای $[\text{A}^-]$ (معادله ۱۴-۳) در معادله ۱۵-۳، خواهیم داشت

$$c_{\text{HA}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}]$$

که به صورت زیر نوآرایی می شود

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (16-3)$$

هنگامی که $[A^-]$ و $[HA]$ با عبارتهای هم‌ارز خود از معادلات ۱۴-۳ و ۱۶-۳ جایگزین شوند، رابطه ثابت تعادل می‌شود

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]} \quad (۱۷-۳)$$

که به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0 \quad (۱۸-۳)$$

حل مثبت این معادله درجه دو به صورت زیر است

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2} \quad (۱۹-۳)$$

یا اینکه با استفاده از معادله ۱۹-۳، معادله ۱۸-۳ را می‌توان با تقریبهایی متوالی که در نکته ۵-۳ نشان داده شده است، حل کرد.

معادله ۱۶-۳ را اغلب می‌توان با فرض اینکه تفکیک غلظت مولار HA را زیاد کاهش نمی‌دهد، ساده کرد. لذا با فرض اینکه $c_{HA} \gg [H_3O^+]$ ، و $c_{HA} - [H_3O^+] \cong c_{HA}$ ، معادله ۱۷-۳ به صورت زیر ساده می‌شود

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \quad (۲۰-۳)$$

بزرگی خطای حاصل با فرض اینکه $c_{HA} \gg [H_3O^+]$ ، با کوچکتر شدن غلظت مولار اسید و بزرگتر شدن ثابت تفکیک اسید، افزایش می‌یابد. این امر به وسیله داده‌های جدول ۴-۳ تأیید می‌شود. توجه کنید که خطای حاصل به وسیله این فرض هنگامی که نسبت c_{HA}/K_a در حدود 10^4 باشد، حدود ۵٪ است. هنگامی که نسبت 10^3 باشد، خطا به حدود ۱۶٪، هنگامی که 10^2 باشد به حدود ۵٪ و هنگامی که 10 باشد، به حدود ۱۷٪ افزایش می‌یابد. این اثر به طور شمایی در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. توجه کنید که غلظت یون هیدرونیوم محاسبه شده با تقریب، هنگامی که نسبت واحد یا کوچکتر باشد، برابر یا بزرگتر از غلظت مولار اسید می‌شود که نتیجه‌ای بی‌معنی است.

بهرتر است با استفاده از فرض ساده‌سازی، مقداری تقریبی برای $[H_3O^+]$ به دست آوریم که

جدول ۳-۴ خطای به وجود آمده با فرض اینکه غلظت H_3O^+ در مقایسه با c_{HA} در معادله ۱۵-۳ کوچک است.

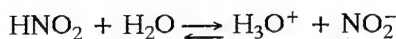
K_a	c_{HA}	$[H_3O^+]$ با استفاده از فرض	$[H_3O^+]$ با استفاده از معادله دقیقتر	درصد خطا
1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-3}	0.92×10^{-3}	۲۴۴
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-2}	0.62×10^{-2}	۶۱
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-2}	2.70×10^{-2}	۱۷
1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-4}	0.62×10^{-4}	۶۱
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-4}	2.70×10^{-4}	۱۷
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-3}	0.95×10^{-3}	۵۳
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-3}	3.11×10^{-3}	۱۶
1.00×10^{-6}	1.00×10^{-5}	3.16×10^{-6}	2.70×10^{-6}	۱۷
	1.00×10^{-4}	1.00×10^{-5}	0.95×10^{-5}	۵۳
	1.00×10^{-3}	3.16×10^{-5}	3.11×10^{-5}	۱۶
	1.00×10^{-2}	1.00×10^{-4}	9.95×10^{-5}	۰.۵
	1.00×10^{-1}	3.16×10^{-4}	3.16×10^{-4}	۰.۰

بتوانیم آنرا با c_{HA} در معادله ۳-۱۶ مقایسه کنیم. در صورتی که مقدار تقریبی، $[HA]$ را به مقداری کوچکتر از خطای مجاز در محاسبه تغییر دهد، حل مسئله رضایت بخش است. در غیر این صورت، معادله درجه دوم را باید برای به دست آوردن مقدار بهتری برای $[H_3O^+]$ حل کنیم. یا اینکه، می توان از روش تقریبهای متوالی (نکته ۳-۵) استفاده کرد.

مثال ۷-۳

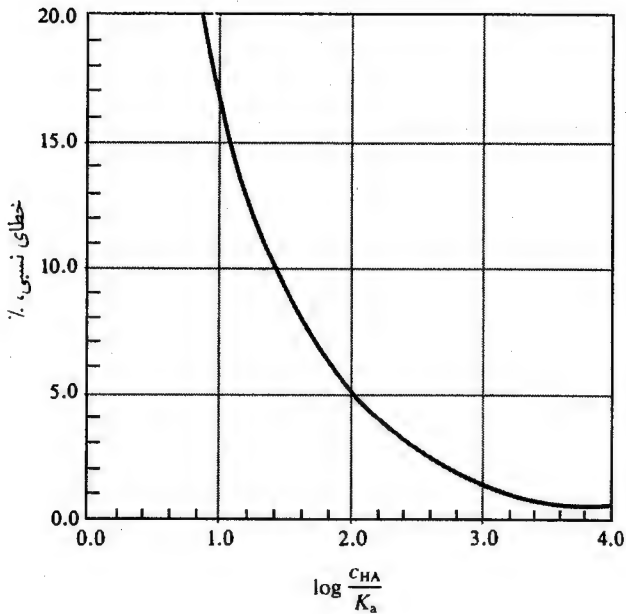
غلظت یون هیدرونیوم را در $0.120 M$ نیترو اسید محاسبه کنید.

تعادل اصلی به صورت زیر است



با توجه به پیوست ۲ داریم

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = 7.1 \times 10^{-4}$$



شکل ۲-۳. خطای نسبی حاصل از فرض اینکه در معادله ۳-۱۵، $[H_3O^+] \ll c_{HA}$

با جایگزینی در معادلات ۳-۱۴ و ۳-۱۶ خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = [NO_2^-]$$

$$[HNO_2] = 0.120 - [H_3O^+]$$

هنگامی که این روابط را در رابطه K_a وارد کنیم، خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+]}{0.120 - [H_3O^+]} = 7.1 \times 10^{-4}$$

حال اگر فرض کنیم $[H_3O^+] \ll 0.120$ ، در این صورت داریم

$$[H_3O^+] = \sqrt{0.120 \times 7.1 \times 10^{-4}} = 9.2 \times 10^{-3} M$$

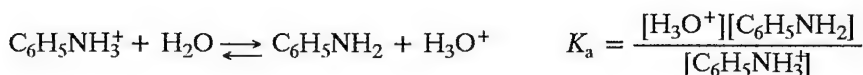
حال این فرض را که $0.120 \approx 0.120 - 0.0092$ است امتحان می‌کنیم و می‌بینیم که خطا در حدود ۸٪ است. با این حال، خطای نسبی در $[H_3O^+]$ در واقع کوچکتر از این رقم است، که می‌توان با محاسبه $\log(c_{HA}/K_a) = 2.2$ مشاهده کرد و خطایی در حدود ۴٪ حاصل می‌شود (شکل ۲-۳ را ببینید). اگر رقم دقیقتری مورد نیاز باشد، حل معادله درجه دوم رقمی

برابر $M \times 10^{-3} \times 8.9$ برای غلظت یون هیدرونیوم به دست می دهد.

مثال ۸-۳

غلظت یون هیدرونیوم را در محلولی که $M \times 10^{-4} \times 2.0$ نسبت به آنیلین هیدروکلرید، $C_6H_5NH_3Cl$ ، است محاسبه کنید.

در محلول آبی، تفکیک نمک به Cl^- و $C_6H_5NH_3^+$ کامل است. اسید ضعیف $C_6H_5NH_3^+$ به صورت زیر تفکیک می شود:



با توجه به پیوست ۲، مشاهده می کنیم که K_a برای $C_6H_5NH_3^+$ برابر $10^{-5} \times 2.51$ است. چنانچه مانند مثال ۷-۳ عمل کنیم، داریم

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2]$$

$$[C_6H_5NH_3^+] = 2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]$$

حال فرض می کنیم که $2.0 \times 10^{-4} > [H_3O^+]$ و مقدار ساده شده را برای $[C_6H_5NH_3^+]$ در رابطه ثابت تفکیک جایگزین می کنیم:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4}} = 2.51 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{5.02 \times 10^{-9}} = 7.09 \times 10^{-5} M$$

از مقایسه 7.09×10^{-5} با 2.0×10^{-4} نتیجه می گیریم که با فرض $[H_3O^+] < [C_6H_5NH_3^+]$ ، خطای قابل توجهی حاصل می شود (در شکل ۲-۳ مشاهده می شود که خطا در حدود ۲۰٪ است). لذا، مگر اینکه مقداری تقریبی برای $[H_3O^+]$ مورد نیاز باشد، رابطه دقیق را باید به کار ببریم.

$$\frac{[H_3O^+]^2}{2.0 \times 10^{-4} - [H_3O^+]} = 2.51 \times 10^{-5}$$

که به صورت زیر نوآرایی می شود

$$[H_3O^+]^2 + 2.51 \times 10^{-5} [H_3O^+] - 5.02 \times 10^{-9} = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-2.51 \times 10^{-5} + \sqrt{(2.51 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 5.02 \times 10^{-9}}}{2} = 5.94 \times 10^{-5}$$

معادله درجه دوم را همچنين می توان با روش تکراری حل کرد.

نکته ۳-۵

روش تقریبهای متوالی

به منظور سادگی، معادله درجه دوم در مثال ۳-۸ را به شکل زیر می نویسیم:

$$x^2 + 2.51 \times 10^{-5}x - 5.02 \times 10^{-9} = 0$$

که در آن $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$

به عنوان قدم اول، معادله را به شکل زیر نوآرایی می کنیم

$$x = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5}x}$$

سپس فرض می کنیم که x در سمت راست معادله صفر است و یک مقدار اولیه x_1 محاسبه می کنیم.

$$x_1 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 0} = 7.09 \times 10^{-5}$$

سپس با جایگزینی این مقدار در معادله اصلی، یک مقدار دوم x_2 را محاسبه می کنیم، یعنی،

$$x_2 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 7.09 \times 10^{-5}} = 5.69 \times 10^{-5}$$

با تکرار این محاسبه خواهیم داشت

$$x_3 = \sqrt{5.02 \times 10^{-9} - 2.51 \times 10^{-5} \times 5.69 \times 10^{-5}} = 5.99 \times 10^{-5}$$

با ارائه این روش خواهیم داشت

$$x_4 = 5.93 \times 10^{-5}$$

$$x_5 = 5.94 \times 10^{-5}$$

$$x_6 = 5.94 \times 10^{-5}$$

توجه کنید که بعد از سه تکرار، x_3 برابر 5.99×10^{-5} می شود که در محدوده ۸٪ از مقدار نهایی $M = 5.94 \times 10^{-5}$ است. گاهی نتیجه نهایی بین یک مقدار زیاد و یک مقدار کم نوسان می کند. در این حالت، باید معادله درجه دوم را حل کرد.

روش تقریبهای متوالی به ویژه هنگامی مفید است که باید معادلات درجه سه یا درجات بالاتر را حل کرد.

غلظت یون هیدرونیوم در محلول باز ضعیف

فن بحث شده در بخش قبلی را به آسانی می توان برای محاسبه غلظت یون هیدروکسید یا هیدرونیوم در محلول بازهای ضعیف به کار برد. آمونیاک آبی به علت واکنش زیر بازی است:



نشان داده شده است که گونه غالب در چنین محلولی NH_3 است. با این حال، محلولهای آمونیاک را باز هم آمونیوم هیدروکسید می نامند، زیرا زمانی تصور می شد که شکل تفکیک نشده باز به جای NH_3 ، NH_4OH است. ثابت تعادل این واکنش را به صورت زیر می نویسیم

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

مثال ۹-۳

غلظت یون هیدروکسید محلول 0.0750 M NH_3 را محاسبه کنید. تعادل غالب به صورت زیر است



به طوری که در صفحه ۶۶ نشان دادیم

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1.70 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

معادله شیمیایی نشان می دهد که

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

هم NH_4^+ و هم NH_3 از محلول 0.0750 M حاصل می شوند. لذا،

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3} = 0.0750 \text{ M}$$

در صورتی که $[\text{OH}^-]$ را جایگزین $[\text{NH}_4^+]$ کنیم، بعد از نوآرایی خواهیم داشت

$$[\text{NH}_3] = 0.0750 - [\text{OH}^-]$$

با جایگزینی این کمیتها در رابطه ثابت تفکیک، خواهیم داشت:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0750 - [\text{OH}^-]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

در صورتی که $10^{-2} \times 7.50 < [\text{OH}^-]$ ، این معادله به صورت زیر ساده می‌شود

$$[\text{OH}^-]^2 \cong 7.50 \times 10^{-2} \times 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.15 \times 10^{-3} \text{M}$$

با مقایسه مقدار محاسبه شده برای $[\text{OH}^-]$ با $10^{-2} \times 7.50$ ، مشاهد می‌کنیم که خطا در $[\text{OH}^-]$ کمتر از ۲٪ است. در صورتی که مقدار بهتری برای $[\text{OH}^-]$ نیاز باشد، می‌توان معادله درجه دو را حل کرد.

مثال ۱۰-۳

غلظت یون هیدروکسید را در محلول 100 M سدیم هیپوکلریت محاسبه کنید. تعادل بین OCl^- و آب به صورت زیر است



که برای آن

$$K_b = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]}$$

با مراجعه به پیوست ۲، مشاهده می‌کنیم که ثابت تفکیک اسید برای HOCl برابر 3.0×10^{-8} است. بنابراین، با نوآرایی معادله ۳-۱۳، می‌توان نوشت

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.0 \times 10^{-8}} = 3.33 \times 10^{-7}$$

چنانچه مانند مثال ۳-۹ عمل کنیم، خواهیم داشت

$$[\text{OH}^-] = [\text{HOCl}]$$

$$[\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}] = 0.100$$

$$[\text{OCl}^-] = 0.100 - [\text{OH}^-] \cong 0.100$$

در اینجا فرض کرده‌ایم که $[\text{OH}^-] < 0.100$. با جایگزینی در رابطه ثابت تعادل داریم

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.100} = 3.33 \times 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 5.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

توجه کنید که خطای حاصل از تقریب کوچک است.

۳. سؤالات و مسائل

۱-۳. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف کنید:

* (الف) الکترولیت ضعیف

(ب) اسید برونشتد - لاری

* (ج) باز مزدوج اسید برونشتد - لاری

(د) خنثی شدن برحسب مفهوم برونشتد - لاری

* (ه) حل شده آمفوتر

(و) دو قطبی

* (ز) خود پروتون کافتی

(ح) اسید قوی

* (ط) اصل لوشاتلیه

(ی) اثر یون مشترک

۲-۳. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف کنید:

* (الف) حلال آمفوتر

(ب) حلال متمایز کننده

* (ج) حلال هم تراز کننده

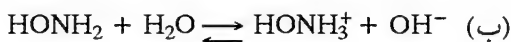
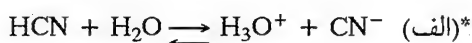
(د) قانون اثر جرم

۳-۳*. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا هیچ عبارتی برای آب یا یک جسم جامد خالص در

رابطه ثابت تعادل وجود ندارد، حتی اگر یکی یا هر دو در معادله یونی نهایی موازنه شده

تعادل ظاهر شود.

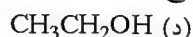
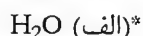
۴-۳. در معادلات زیر اسید را در سمت چپ و باز مزدوج آنرا در سمت راست مشخص کنید:



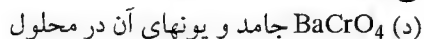
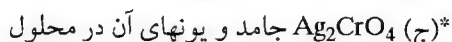
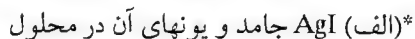


۵-۳. باز را در سمت چپ و اسید مزدوج آن را در سمت راست معادلات مسئله ۳-۴ مشخص کنید.

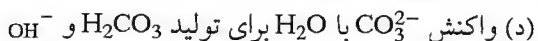
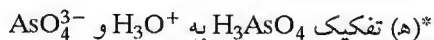
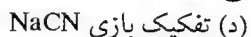
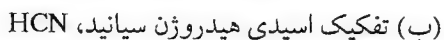
۶-۳. رابطه خود پروتونکافتی ترکیبات زیر را بنویسید:



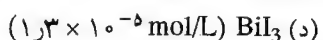
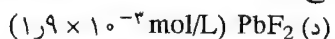
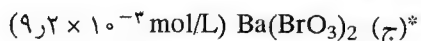
۷-۳. رابطه‌های ثابت تعادل ترکیبات زیر را بنویسید:



۸-۳. رابطه‌های ثابت تعادل را بنویسید و مقادیر عددی را برای هر ثابت در موارد زیر به دست آورید:



۹-۳. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری را برای هر یک از اجسام زیر که غلظت مولار محلولهای سیرشده آنها در زیر داده شده است، محاسبه کنید:



۱۰-۳*. انحلالپذیری حل شده‌های در مسئله ۹-۳ را برای محلولهایی که در آنها غلظت کاتیون $M = 0.05$ است، محاسبه کنید.

۱۱-۳*. انحلالپذیری حل شده‌های در مسئله ۹-۳ را برای محلولهایی که در آنها غلظت آنیون $M = 0.05$ است، محاسبه کنید.

۱۲-۳*. حاصلضرب انحلالپذیری برای Tl_2CrO_4 برابر $10^{-13} \times 9.8$ است. چه غلظتی از CrO_4^{2-} برای موارد زیر لازم است:

(الف) شروع به رسوب کردن Tl_2CrO_4 از محلولی که $M = 10^{-4} \times 2.12$ نسبت به Tl^+ است؟

(ب) کاهش غلظت Tl^+ در یک محلول به $M = 10^{-6} \times 1.00$ ؟

۱۳-۳. چه غلظتی از یون هیدروکسید در موارد زیر لازم است:

(الف) شروع به رسوب کردن Fe^{3+} از محلولی که $M = 10^{-3} \times 1.00$ نسبت به $Fe_2(SO_4)_3$ است؟

(ب) کاهش غلظت Fe^{3+} در محلول بالا به $M = 10^{-9} \times 1.00$ ؟

۱۴-۳*. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری $Ce(IO_3)_3$ برابر $10^{-10} \times 3.2$ است. غلظت Ce^{3+} در محلولی که از اختلاط 50.0 mL از Ce^{3+} $M = 0.0500$ با 50.00 mL از هر یک از مواد زیر تهیه می‌شود، چه مقدار است؟

(الف) آب؟

(ب) IO_3^- $M = 0.050$ ؟

(ج) IO_3^- $M = 0.150$ ؟

(د) IO_3^- $M = 0.300$ ؟

۱۵-۳. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای K_2PtCl_6 برابر $10^{-5} \times 1.1$ است $(K_2PtCl_6 \rightleftharpoons 2K^+ + PtCl_6^{2-})$. غلظت K^+ در محلولی که از اختلاط 50.0 mL از

KCl $M = 0.400$ با 50.0 mL از هر یک مواد زیر تهیه می‌شود، چه مقدار است:

(الف) $PtCl_6^{2-}$ $M = 0.100$ ؟

(ب) $PtCl_6^{2-}$ $M = 0.200$ ؟

(ج) $PtCl_6^{2-}$ $M = 0.400$ ؟

۱۶-۳*. حاصلضرب انحلالپذیری برای سری هالیدها به صورت زیر است:

$$K_{sp} = 6.5 \times 10^{-8} \quad TlI$$

$$K_{sp} = 8.3 \times 10^{-17} \quad AgI$$

$$K_{sp} = 7.1 \times 10^{-9} \quad PbI_2$$

$$K_{sp} = 8.1 \times 10^{-19} \quad BiI_3$$

چهار ترکیب را برحسب کاهش انحلالپذیری مولار آنها در محلولهای زیر مرتب کنید:
(الف) آب

(ب) 0.10 M NaI

(ج) 0.10 M محلول کاتیون حل شده

۱۷-۳. حاصلضرب انحلالپذیری برای سری هیدروکسیدها به صورت زیر است:



موارد زیر را تعیین کنید:

(الف) چه هیدروکسیدی کمترین انحلالپذیری مولار را در آب دارد؟

(ب) چه هیدروکسیدی کمترین انحلالپذیری را در محلول 0.10 M NaOH دارد؟

۱۸-۳. غلظت یون هیدرونیوم آب را در 100°C محاسبه کنید.

۱۹-۳. غلظت مولار H_3O^+ و OH^- در 25°C در هر یک از محلولهای زیر چیست:

(الف) 0.200 M HOCl ؟*

(ب) 0.800 M پروپانوئیک اسید؟

(ج) 0.200 M متیل آمین؟*

(د) 0.100 M تری متیل آمین؟

(ه) 0.120 M NaOCl ؟*

(و) $0.860\text{ M CH}_3\text{COONa}$ ؟

(ز) 0.100 M هیدروکسیل آمین هیدروکلرید؟

(ح) 0.500 M اتانول آمین هیدروکلرید؟

۲۰-۳. غلظت یون هیدرونیوم در 25°C در هر یک از محلولهای زیر چیست:

(الف) 0.100 M کلرواستیک اسید؟*

(ب) 0.100 M سدیم کلرواستات؟*

(ج) 0.100 M متیل آمین؟

(د) 0.100 M متیل آمین هیدروکلرید؟

(ه) $1.00 \times 10^{-3}\text{ M}$ آنیلین هیدروکلرید؟*

(و) 0.200 M HIO_3 ؟

خطاها در تجزیه شیمیایی

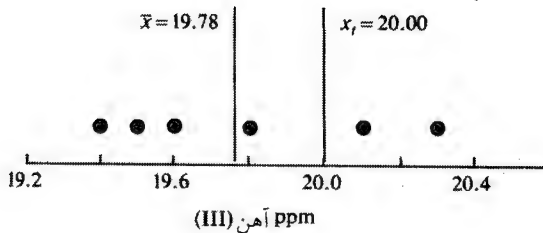
غیرممکن است بتوان یک تجزیه شیمیایی را به طریقی انجام داد که نتایج کاملاً عاری از خطا یا عدم قطعیت باشند. تنها می‌توان امیدوار بود که این خطاها به حداقل برسند و اندازه آنها با صحت قابل قبولی برآورده شود. در این فصل و فصل بعدی، ماهیت خطاهای تجربی و اثر آنها را بر نتایج تجزیه‌های شیمیایی بررسی می‌کنیم.

اثر خطاها در داده‌های تجزیه‌ای در شکل ۱-۴ آمده است که نتایج برای تعیین کمی آهن (III) را به نمایش می‌گذارد. شش حجم برابر از یک محلول آبی که دقیقاً حاوی ۲۰۰۰ ppm از آهن (III) بود، به روش دقیقاً یکسانی تجزیه شد. توجه کنید که نتایج در گستره‌ای از مقدار کم ۱۹۴ ppm تا مقدار زیاد ۲۰۳ ppm آهن (III) قرار دارد. میانگین داده‌ها ۱۹۸ ppm است.

قسمت در میلیون (ppm)، یعنی ۲۰۰۰ قسمت آهن (III) در یک میلیون قسمت محلول.

هر اندازه‌گیری تحت تأثیر عدم قطعیت‌های زیادی قرار می‌گیرد که ترکیب می‌شوند تا نتایج پراکنده‌ای مانند آنچه که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است تولید کنند. عدم قطعیت‌های اندازه‌گیری را هیچ‌گاه نمی‌توان به‌طور کامل حذف کرد، بنابراین، مقدار واقعی برای هر کمیتی همیشه نامعلوم است. با وجود این، اغلب بزرگی محتمل خطا در یک اندازه‌گیری را می‌توان ارزیابی کرد. بنابراین، می‌توان حدودی را تعریف کرد که مقدار واقعی یک کمیت اندازه‌گیری شده در سطح معینی از احتمال در درون آن قرار گیرد.

مقدار واقعی یک اندازه‌گیری هیچ‌گاه دقیقاً معلوم نیست.



شکل ۱-۴. نتایج از شش اندازه‌گیری تکراری برای آهن در نمونه‌های آبی یک محلول استاندارد حاوی ۲۰۰۰ ppm آهن (III)

به‌ندرت می‌توان به‌آسانی دقت و صحت داده‌های تجربی را ارزیابی کرد. با وجود این، هنگام جمع‌آوری نتایج آزمایشگاهی باید چنین ارزیابی‌هایی را انجام داد، زیرا داده‌های با دقت و صحت نامعلوم بی‌ارزش‌اند. از طرف دیگر، در صورتی که حدود عدم قطعیت معلوم باشد، نتایجی که صحیح نیستند ممکن است با ارزش باشند.

یکی از اولین سؤالاتی را که باید جواب دهیم این است که «ماکسیم خطایی را که می‌توان در نتیجه تحمل کرد چیست؟» جواب دادن به این سؤال زمان مورد نیاز برای انجام کار را تعیین می‌کند. مثلاً، افزایش ده برابر در صحت ممکن است به ساعتها، روزها، یا حتی هفته کار نیاز داشته باشد. هیچ‌کس نمی‌تواند زمان زیادی برای تولید داده‌هایی که اعتمادپذیرتر از حد نیاز نیستند تلف کند.

۴ الف. تعریف اصطلاحات

شیمیدان معمولاً دو تا پنج قسمت (تکرار) از یک نمونه در یک روش تجزیه‌ای کامل را مورد عمل قرار می‌دهد. نتایج منفرد از یک مجموعه اندازه‌گیری به‌ندرت یکسان است (شکل ۱-۴)، بنابراین یک مقدار مرکزی یا «بهترین» برای مجموعه باید به کار برد. کوشش اضافی لازم برای تجزیه چند نمونه را به دو طریق توجیه می‌کنیم. اول، مقدار مرکزی یک مجموعه باید اعتمادپذیرتر از هر یک از نتایج منفرد باشد. دوم، تغییر در داده‌ها باید معیاری از عدم قطعیت همراه با نتیجه مرکزی در اختیار قرار دهد. میانگین یا میان را می‌توان به عنوان مقدار مرکزی یک مجموعه از اندازه‌گیریهای تکراری به کار برد.

۴ الف - ۱. میانگین و میان

میانگین، میانگین حسابی، و متوسط (\bar{x}) مترادف‌اند و برای کمیت از تقسیم مجموع اندازه‌گیریهای تکراری بر تعداد اندازه‌گیریها در مجموعه به دست می‌آیند:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (۱-۴)$$

که در آن x_i نماینده مقادیر منفرد x سازنده یک مجموعه از N تکرار اندازه‌گیری است.

نماد $\sum x_i$ یعنی تمام مقادیر x_i برای تکرارها جمع می‌شوند.

میان، نتیجه وسط داده‌های تکراری است که به ترتیب اندازه مرتب می‌شوند. تعداد داده‌های بزرگتر و کوچکتر از میان برابر است. برای تعداد فرد نتایج، میان را می‌توان مستقیماً با فهرست کردن نتایج برحسب افزایش یا کاهش مرتبه و انتخاب مقدار مرکزی ارزیابی کرد. برای تعداد زوج، میانگین زوج وسط به کار برده می‌شود.

میان برابر است با مقدار متوسط یک مجموعه از داده‌ها که به ترتیب اندازه مرتب شده‌اند. کاربرد میان هنگامی مرجح است که یک مجموعه از داده‌ها حاوی یک دور افتاده باشد، یعنی نتیجه‌ای که تفاوت قابل توجهی با بقیه داده‌ها در مجموعه داشته باشد. یک دور افتاده می‌تواند اثر قابل توجهی بر میانگین مجموعه داشته باشد، ولی اثری بر میان ندارد.

مثال ۱-۴

میانگین و میان را برای داده‌های نشان داده‌شده در شکل ۱-۴ محاسبه کنید.

$$\text{میانگین} = \bar{x} = \frac{۱۹۰۴ + ۱۹۰۵ + ۱۹۰۶ + ۱۹۰۸ + ۲۰۰۱ + ۲۰۰۳}{۶} = ۱۹۰۷۸ \approx ۱۹۰۸ \text{ ppm Fe}$$

از آنجا که مجموعه حاوی تعداد فردی اندازه‌گیری است، میان برابر است با متوسط زوج مرکزی:

$$\text{میان} = \frac{۱۹۰۶ + ۱۹۰۸}{۲} = ۱۹۰۷ \text{ ppm Fe}$$

به طور ایده‌آل، میانگین و میان برابرند. با وجود این، اغلب برابر نیستند، به‌ویژه هنگامی که تعداد اندازه‌گیریها در مجموعه کوچک باشد.

الف ۲- دقت

دقت تکرارپذیری اندازه‌گیریها، یعنی نزدیکی نتایج را که به طریق دقیقاً یکسانی به دست

آمده‌اند، توصیف می‌کند. معمولاً دقت یک اندازه‌گیری به وسیلهٔ تکرار اندازه‌گیری تعیین می‌شود. سه اصطلاح به طور گسترده‌ای برای توصیف دقت مجموعه‌ای از داده‌های تکراری به کار می‌رود: *انحراف استاندارد*، *واریانس* و *ضرب تغییر*. تمام این سه عبارت تابعی از انحراف داده‌ها از میانگین اند که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$d_i = |x_i - \bar{x}| \quad \text{انحراف از میانگین} \quad (۲-۴)$$

رابطهٔ بین انحراف از میانگین و ۳ عبارت دقت در بخش ۴ داده شده است.

انحراف از میانگین را همیشه مثبت می‌گیرند.

۴ الف - ۳. صحت

تفاوت بین *صحت* و *دقت* در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. *صحت*، نزدیکی اندازه‌گیری را به مقدار واقعی یا پذیرفته‌شده آن نشان می‌دهد و با *خطا* بیان می‌شود. به تفاوت اساسی *صحت* و *دقت* توجه کنید. *صحت* معیاری از توافق بین یک نتیجه و مقدار واقعی آن است. *دقت* توافق بین چند نتیجه را که به طریق یکسانی اندازه‌گیری شده‌اند، توصیف می‌کند. *دقت* به سادگی با تکرار یک اندازه‌گیری تعیین می‌شود. از طرف دیگر، *صحت* را هیچ‌گاه دقیقاً نمی‌توان تعیین کرد، زیرا مقدار واقعی یک کمیت هیچ‌گاه نمی‌تواند دقیقاً معلوم باشد. در عوض باید از یک مقدار پذیرفته‌شده استفاده کرد. *صحت* برحسب خطای مطلق یا نسبی بیان می‌شود.

خطای مطلق

خطای مطلق E در اندازه‌گیری کمیت x_i با معادلهٔ زیر داده می‌شود

$$E = x_i - x_t \quad (۳-۴)$$

که در آن x_t مقدار واقعی یا پذیرفته‌شدهٔ کمیت است. بازگشت به داده‌های نمایش داده‌شده در شکل ۱-۴، خطای مطلق نتیجه بلافاصله در سمت چپ مقدار واقعی 2000 ppm ، 20 ppm Fe - است؛ خطای نتیجه 2000 ppm Fe ، 10 ppm Fe + است. توجه کنید که علامت را در بیان خطا نگه می‌داریم. بنابراین، علامت منفی در حالت اول نشان می‌دهد که نتیجهٔ تجربی کوچکتر از مقدار پذیرفته‌شده است.

اصطلاح *مطلق* در اینجا معنی متفاوتی با *مطلق* در ریاضی دارد. مقدار مطلق در ریاضی به معنی بزرگی یک عدد بدون در نظر گرفتن علامت آن است. خطای مطلق، که آن را به کار خواهیم برد، تفاوت بین یک مقدار پذیرفته‌شده و یک نتیجهٔ تجربی شامل علامت آن است.

تجزیه گر را به نمایش می گذارند. توجه کنید که تجزیه گر ۱ دقت نسبتاً بالا و صحت بالایی به دست آورده است. تجزیه گر ۲ دقت بد ولی صحت خوبی به دست آورده است. نتایج تجزیه گر ۳ به طور تعجب آوری مشترک اند. دقت عالی است، ولی خطای قابل توجهی در میانگین عددی داده ها وجود دارد. هم دقت و هم صحت برای نتایج تجزیه گر ۴ بد است.

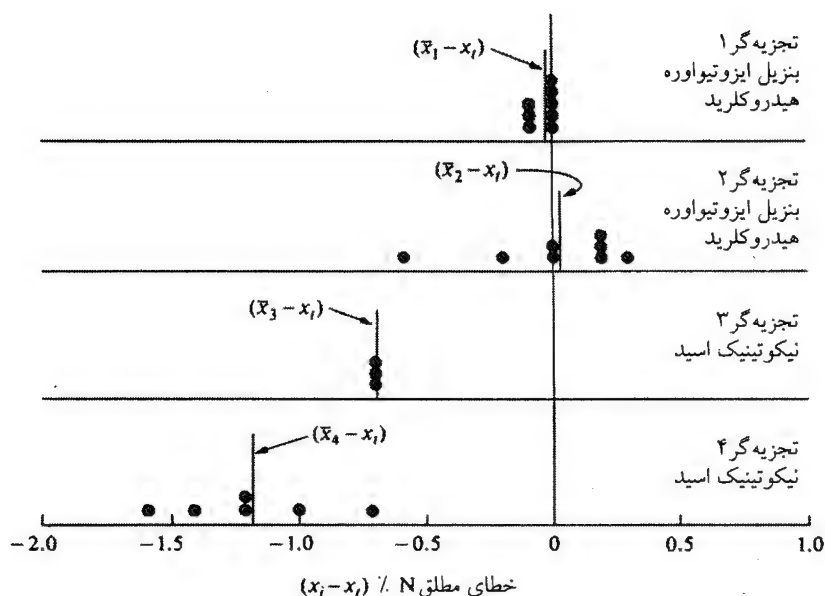
با توجه به شکل های ۱-۴ و ۳-۴، نتیجه می شود که تجزیه های شیمیایی تحت تأثیر حداقل دو نوع خطا قرار می گیرند. یک نوع، که خطای تصادفی (یا نامعین) نامیده می شود، باعث می گردد که داده ها کم و بیش به طور متقارن حول یک مقدار میانگین پراکنده شوند. با مراجعه مجدد به شکل ۳-۴، مشاهده می شود که پراکندگی در داده ها و بنابراین خطای تصادفی برای تجزیه گرهای ۱ و ۳ به طور قابل توجهی کمتر از خطای تصادفی برای تجزیه گرهای ۲ و ۴ است. بنابراین، به طور کلی، خطای تصادفی یک اندازه گیری بازتاب دقت آن است.

نوع دوم خطا، که خطای سیستماتیک (یا معین) نامیده می شود، باعث می گردد که میانگین مجموعه ای از داده ها یا مقدار پذیرفته شده تفاوت داشته باشد. مثلاً، میانگین داده ها در شکل ۱-۴، یک خطای سیستماتیک در حدود 20 ppm Fe - دارد. نتایج تجزیه گر ۱ و ۲ در شکل ۳-۴ خطای سیستماتیک کوچکی دارند، ولی داده های تجزیه گر ۳ و ۴ خطاهای معینی در حدود 0.7% و 1.2% - نیتروژن نشان می دهند. به طور کلی، خطای سیستماتیک باعث می شود که نتایج در یک سری از اندازه گیریهای تکراری تماماً کم یا تماماً زیاد باشند.

نوع سوم خطا، خطای بزرگ است. خطاهای بزرگ با خطاهای نامعین و معین متفاوت اند. این خطاها گاهی روی می دهند و اغلب بزرگ اند و ممکن است باعث شوند تا نتایج بالا یا پایین باشند. خطاهای بزرگ به نتیجه های دورافتاده منجر می شوند، نتایجی که تفاوت قابل توجهی با سایر داده ها در یک مجموعه از اندازه گیریهای تکراری دارند. نشانی از خطای بزرگ در شکل های ۱-۴ و ۲-۴ وجود ندارد. چنانچه یکی از نتایج نشان داده شده در شکل ۱-۴ در 219 ppm Fe قرار می گرفت، یک دورافتاده در نظر گرفته می شد.

۴ ب. خطاهای تصادفی

خطاهای تصادفی یا نامعین هنگامی به وجود می آیند که یک سیستم اندازه گیری به ماکسیمم حساسیت خود توسعه داده شود. این نوع خطا توسط متغیرهای کنترل ناپذیر زیادی به وجود می آید که جزء اجتناب ناپذیر هر اندازه گیری فیزیکی یا شیمیایی اند. شرکت کنندگان زیادی در خطای تصادفی وجود دارند، ولی هیچ کدام را نمی توان با قاطعیت شناسایی کرد یا اندازه گرفت، زیرا اکثراً به حدی کوچک اند که نمی توان آنها را به طور انفرادی آشکارسازی کرد. با وجود این، اثر انباشته عدم قطعیت های نامعین منفرد باعث می شود که داده های حاصل از مجموعه ای از اندازه گیریهای تکراری به طور تصادفی حول میانگین مجموعه افت و خیز کنند. مثلاً، پراکندگی



شکل ۳-۴. خطای مطلق در تعیین میکروی نیتروژن به روش کلدال. هر نقطه نماینده خطای همراه با یک تعیین تک است. هر خط افقی با نشان $(\bar{x}_i - x_i)$ انحراف متوسط مطلق مجموعه از مقدار واقعی است [۱].

داده‌ها در شکل‌های ۱-۴ و ۳-۴ نتیجه مستقیمی از انباشتگی عدم قطعیت‌های تصادفی کوچک است. توجه کنید که در شکل ۳-۴، خطای تصادفی در نتایج تجزیه گره‌های ۲ و ۴ به مراتب بزرگتر از خطا در نتایج تجزیه گره‌های ۱ و ۳ است.

۴ ب - ۱. منابع خطاهای تصادفی

می‌توان ایده‌ای کیفی از نحوه‌ای که عدم قطعیت‌های آشکارناپذیر کوچک، خطای تصادفی آشکارپذیری تولید می‌کنند، به صورت زیر به دست آورد. موقعیتی را در نظر بگیرید که در آن درست چهار خطای تصادفی کوچک ترکیب می‌شوند تا یک خطای کلی به دست دهند. فرض می‌کنیم که احتمال وقوع چهار خطا یکسان است و هر خطا می‌تواند باعث شود که نتیجه به مقدار ثابت $\pm U$ زیاد یا کم باشد.

تمام راه‌های احتمالی که چهار خطا می‌توانند ترکیب شوند تا انحراف‌های نشان داده شده از مقدار میانگین را به دست دهند، در جدول ۱-۴ نشان داده شده است. توجه کنید که تنها یک ترکیب به انحراف $+4U$ ، چهار ترکیب به انحراف $+2U$ و شش ترکیب به انحراف 0 منجر می‌شود. خطاهای منفی ارتباط یکسانی دارند. این نسبت ۱ به ۴ به ۶ به ۴ به ۱ معیاری از

جدول ۱-۴ ترکیبات محتمل چهار عدم قطعیت با اندازه مساوی

ترکیب عدم قطعیتها	بزرگی خطای نامعین	تعداد ترکیبها	فراوانی نسبی
$+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$	$+4U$	۱	$1/16 = 0.0625$
$-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$	$+2U$	۴	$4/16 = 0.250$
$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$			
$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$	۰	۶	$6/16 = 0.375$
$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-2U$	۴	$4/16 = 0.250$
$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$			
$-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$	$-4U$	۱	$1/16 = 0.0625$

احتمال یک انحراف از هر بزرگی است. بنابراین، در صورتی که تعداد زیادی اندازه گیری انجام دهیم، می توانیم یک توزیع فراوانی، مانند آنچه در شکل ۴-۴ الف نشان داده شده است، انتظار داشته باشیم. توجه کنید که عرض در نمودار فراوانی نسبی از وقوع پنج ترکیب محتمل است. توزیع نظری برای ده عدم قطعیت با اندازه یکسان در شکل ۴-۴ ب نشان داده شده است. مجدداً مشاهده می کنیم که انحراف زیادتین وقوع از میانگین صفر است. در انتهای دیگر، یک انحراف ماکسیمم $10U$ تنها یک بار در 500 اندازه گیری روی می دهد.

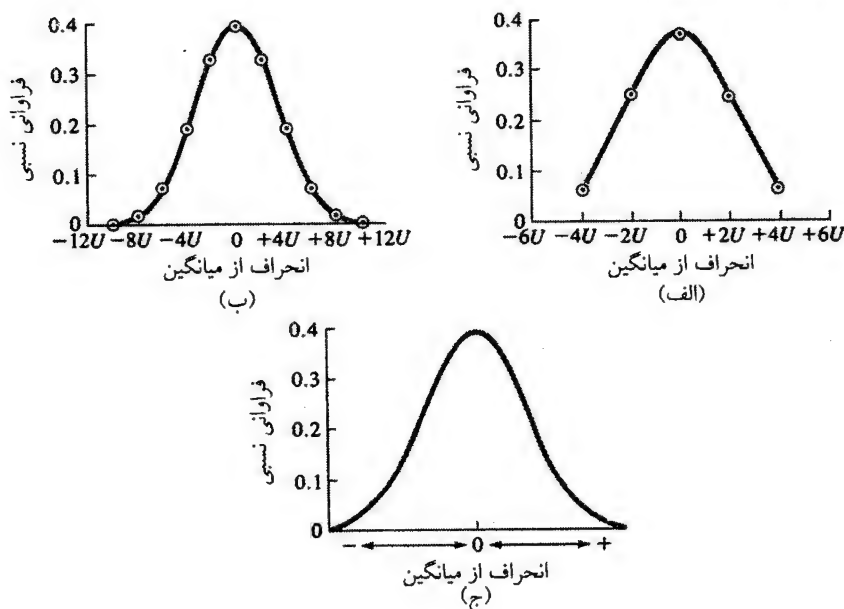
در صورتی که روش یکسانی در تعداد بسیار زیادی از خطاهای منفرد اعمال شود، یک منحنی زنگدیس مانند آنچه در شکل ۴-۴ ج نشان داده شده است، به دست می آید. این گونه

نمودار را منحنی گوسی یا منحنی خطای نرمال می نامند.

در مثال ما، تمام عدم قطعیتها بزرگی یکسانی دارند. این محدودیت برای به دست آوردن معادله برای منحنی گوسی الزامی نیست.

۴ ب - ۲. توزیع داده های تجربی

به طور تجربی درمی یابیم که توزیع داده های تکراری از اکثر آزمایشهای تجزیه ای کمی به منحنی گوسی نشان داده شده در شکل ۴-۴ ج نزدیک است. به عنوان یک مثال، داده های در جدول ۲-۴ برای درجه بندی یک پی پی ۱۰ میلی لیتری را در نظر بگیرید. در این آزمایش یک بالن کوچک و یک درپوش توزین می شوند. ده میلی لیتر آب با پی پی به درون بالن منتقل و درپوش روی بالن گذاشته می شود. در نهایت، بالن، درپوش و آب مجدداً توزین می شوند. دمای آب برای تعیین چگالی نیز اندازه گیری می شود. سپس جرم آب از تفاوت بین جرمها محاسبه می شود؛ این تفاوت بر چگالی آب تقسیم می شود تا حجم منتقل شده با پی پی به دست آید. آزمایش ۵۰ بار تکرار می شود.



شکل ۴-۴. توزیع فراوانی اندازه گیریهای شامل (الف) چهار عدم قطعیت نامعین؛ (ب) ده عدم قطعیت نامعین؛ (ج) تعداد بسیار زیادی عدم قطعیت نامعین.

داده‌ها در جدول ۲-۴ برای داده‌های به دست آمده توسط یک تجزیه گر با تجربه که تا حد میلی گرم (که متناظر با ۰.۰۱ mL است) روی یک ترازوی تک کفه‌ای توزین می‌کند و هر کوششی را برای جلوگیری از خطای سیستماتیک به عمل می‌آورد، نوعی‌اند. با این حال، نتایج از حجم کم ۹۹۶۹ mL تا حجم زیاد ۹۹۹۴ mL تغییر می‌کنند. این پهنه ۰.۲۵ میلی لیتری داده‌ها مستقیماً از یک انباشتگی تمام عدم قطعیت‌های تصادفی در آزمایش نتیجه می‌شود.

جدول ۲-۴ داده‌های تکراری روی درجه بندی پی‌پت ۱۰ میلی لیتری

آزمون	حجم، mL	آزمون	حجم، mL	آزمون	حجم، mL
۱	۹۹۸۸	۱۸	۹۹۷۵**	۳۵	۹۹۷۶
۲	۹۹۷۳	۱۹	۹۹۸۰**	۳۶	۹۹۹۰
۳	۹۹۸۶	۲۰	۹۹۹۴**	۳۷	۹۹۸۸
۴	۹۹۸۰	۲۱	۹۹۹۲**	۳۸	۹۹۷۱
۵	۹۹۷۵	۲۲	۹۹۸۴**	۳۹	۹۹۸۶
۶	۹۹۸۲	۲۳	۹۹۸۱**	۴۰	۹۹۷۸
۷	۹۹۸۶	۲۴	۹۹۸۷**	۴۱	۹۹۸۶
۸	۹۹۸۲	۲۵	۹۹۷۸**	۴۲	۹۹۸۲
۹	۹۹۸۱	۲۶	۹۹۸۳**	۴۳	۹۹۷۷
۱۰	۹۹۹۰	۲۷	۹۹۸۲**	۴۴	۹۹۷۷
۱۱	۹۹۸۰	۲۸	۹۹۹۱**	۴۵	۹۹۸۶
۱۲	۹۹۸۹	۲۹	۹۹۸۱**	۴۶	۹۹۷۸
۱۳	۹۹۷۸	۳۰	۹۹۶۹*	۴۷	۹۹۸۳
۱۴	۹۹۷۱	۳۱	۹۹۸۵**	۴۸	۹۹۸۰
۱۵	۹۹۸۲	۳۲	۹۹۷۷**	۴۹	۹۹۸۳
۱۶	۹۹۸۳	۳۳	۹۹۷۶**	۵۰	۹۹۷۹
۱۷	۹۹۸۸	۳۴	۹۹۸۳**		

حجم میانگین = ۹۹۸۲ mL

حجم میانه = ۹۹۸۲ mL

پهنه = ۰.۲۵ mL

انحراف استاندارد = ۰.۰۵۶ mL

توجه: داده‌ها به ترتیب به دست آمدن فهرست شده‌اند.

* مقدار مینیمم

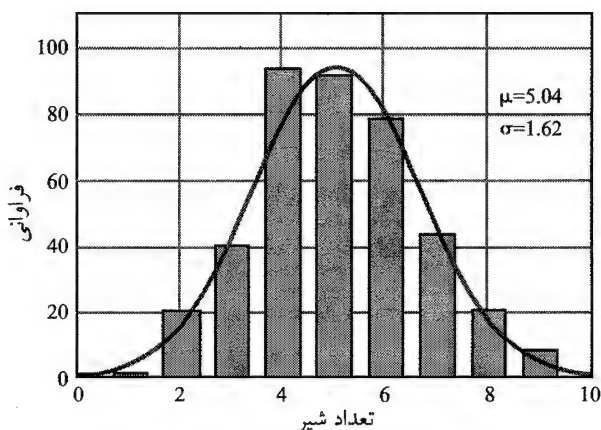
** مقدار ماکسیمم

نکته ۱-۴

شیر یا خط: فعالیت دانشجو برای نشان دادن توزیع نرمال. در صورتی که سکه‌ای ده بار به هوا بیندازید، چه تعداد شیر خواهد بود، امتحان کنید و نتایج خود را ثبت نمایید. آزمایش را تکرار کنید. آیا نتایج شما یکسان است؟ از دوستان یا همکلاسیهای خود بخواهید همین آزمایش را تکرار و نتایج را جدول بندی کنند. جدول زیر حاوی نتایج به دست آمده توسط چند کلاس از دانشجویان شیمی تجزیه طی دوره‌ای از ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۳ است.

تعداد شیر	۰	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸	۹	۱۰
فراوانی	۱	۱	۲۰	۴۰	۹۳	۹۱	۷۸	۴۳	۲۰	۷	۱

نتایج خود را به داده‌های جدول اضافه کنید و یک نگاره ستونی مشابه آنچه که در زیر آمده است، رسم کنید. میانگین و انحراف استاندارد نتایج خود را به دست آورید و با مقادیر نشان داده شده در نمودار مقایسه کنید. منحنی صاف در شکل ۴-الف یک منحنی نرمال برای تعدادی نامتناهی از آزمونها با میانگین و انحراف استاندارد یکسان به صورت داده‌هاست. توجه کنید که میانگین ۵٫۰۴ بسیار نزدیک به مقدار ۵ است که براساس قانونهای احتمال باید پیش‌بینی کنید. با افزایش تعداد آزمونها، نگاره ستونی شکل منحنی صاف را به خود می‌گیرد و میانگین به پنج نزدیک می‌شود.



شکل ۴-الف. نتایج آزمایش شیر یا خط توسط ۳۹۵ دانشجو در مدت ۱۳ سال

مجموعه کردن اطلاعات در جدول ۲-۴ هنگامی ساده تر می شود که داده ها به گروه های توزیع فراوانی مانند جدول ۳-۴ مرتب شوند. در اینجا، تعداد داده های قرار گرفته در یک سری از سلولهای ۰۳ و ۰۴ میلی لیتری را جدول بندی و درصد اندازه گیریهای قرار گرفته در هر سلول را محاسبه می کنیم. توجه کنید که ۲۶٪ داده ها در سلول حاوی مقدار میانگین و میانه ۹۹۸۲ mL قرار دارند و بیش از نصف داده ها در درون ۰۴ و ۰۳ ± از این میانگین قرار می گیرند.

توزیع فراوانی داده ها در جدول ۳-۴ به صورت نمودار میله ای یا نمودار ستونی (در شکل ۵-۴ با A نشان داده شده است) رسم شده است. می توان تصور کرد که با افزایش تعداد اندازه گیریها، نمودار ستونی، مانند نمودار B در شکل ۵-۴، به شکل منحنی پیوسته نزدیک خواهد شد. این منحنی یک منحنی گوسی به دست آمده برای مجموعه ای نامتناهی از داده ها است. داده ها میانگین یکسان (۹۹۸۲ mL)، دقت یکسان و مساحت یکسان زیر منحنی مانند نمودار ستونی دارند.

نمودار ستونی یک نمودار نواری است که با نمودار A در شکل ۵-۴ نشان داده شده است.

تغییرات در نتایج تکراری، مانند آنهایی که در جدول ۲-۴ نشان داده شده است، از خطاهای تصادفی آشکارناپذیر منفرد کوچک بسیار زیادی که به متغیرهای کنترل ناپذیر در آزمایش نسبت داده می شوند، ناشی می گردند. چنین خطاهای کوچکی معمولاً تمایل دارند یکدیگر را حذف کنند و بنابراین کمترین اثر را داشته باشند. با وجود این، گاهی در یک جهت تحقق می یابند و خطای منفی یا مثبت بزرگی تولید می کنند.

جدول ۳-۴. توزیع فراوانی داده ها از جدول ۲-۴

حجم واکنشگر	تعداد در گستره	% در گستره
۹۹۶۹ به ۹۹۷۱	۳	۶
۹۹۷۲ به ۹۹۷۴	۱	۲
۹۹۷۵ به ۹۹۷۷	۷	۱۴
۹۹۷۸ به ۹۹۸۰	۹	۱۸
۹۹۸۱ به ۹۹۸۳	۱۳	۲۶
۹۹۸۴ به ۹۹۸۶	۷	۱۴
۹۹۸۷ به ۹۹۸۹	۵	۱۰
۹۹۹۰ به ۹۹۹۲	۴	۸
۹۹۹۳ به ۹۹۹۵	۱	۲

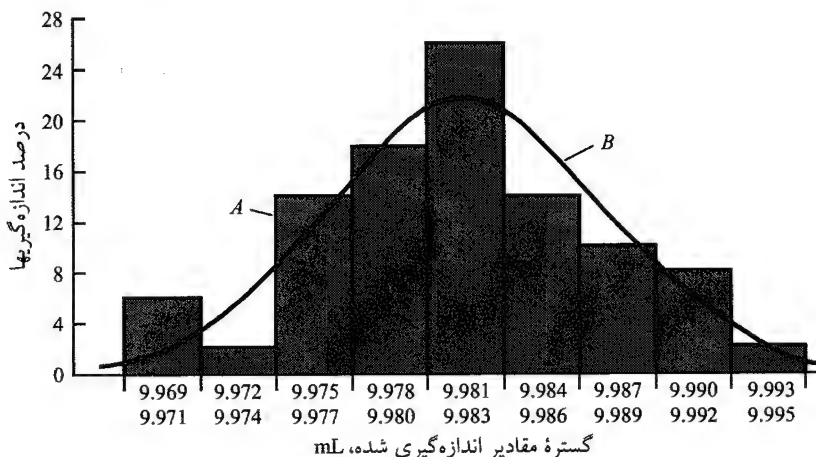
منابع عدم قطعیت‌های تصادفی در درجه‌بندی یک پی‌پت عبارت‌اند از: (۱) قضاوت‌های دیداری، مانند سطح آب نسبت به درجه‌بندی روی پی‌پت و سطح جیوه در دماسنج؛ (۲) تغییرات در زمان تخلیه‌شدن پی‌پت و در زاویه پی‌پت هنگام تخلیه‌شدن آن؛ (۳) افت و خیزهای دما که بر حجم پی‌پت، گرانروی مایع و عملکرد ترازو تأثیر می‌گذارد؛ و (۴) تغییرات و سوق‌هایی که باعث تغییرات کوچکی در قرائت ترازو می‌شوند. بدون شک، منابع بسیار زیاد دیگری عدم قطعیت تصادفی نیز در این فرایند درجه‌بندی مؤثرند. بنابراین، متغیرهای کوچک و کنترل‌ناپذیر زیادی حتی بر یک فرایند ساده مانند درجه‌بندی یک پی‌پت مؤثرند. مشکل یا غیرممکن است بتوان اثر هر یک از خطاهای تصادفی ناشی از متغیرها را تعیین کرد، ولی اثر تجمعی آنها مسئول پراکندگی داده‌ها حول میانگین است.

۴ ج. برخورد آماری با خطای تصادفی

خطاهای تصادفی یا نامعین در نتایج یک تجزیه را می‌توان با روش‌های آماری ارزیابی کرد. معمولاً، تجزیه آماری داده‌های تجزیه بر این اساس استوار است که خطاهای تصادفی در یک تجزیه از یک توزیع گوسی یا نرمال، که در منحنی *B* در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، پیروی می‌کند. گاهی داده‌های تجزیه‌ای به طور جدی از رفتار گوسی منحرف می‌شود، ولی نه اکثر اوقات. بنابراین، بحث خود را عمدتاً براساس خطاهای تصادفی توزیع‌شده متمرکز می‌کنیم.

۴ ج - ۱. نمونه و جمعیت

در آمار، تعداد متناهی مشاهدات تجربی را نمونه داده می‌نامند. نمونه به صورت کسر کوچکی از



شکل ۴-۵. یک نمودار ستونی (*A*) که ۵۰ نتیجه در جدول ۴-۳ و یک منحنی گوسی (*B*) برای داده‌های با میانگین یکسان و انحراف استاندارد مانند داده‌های در نمودار ستونی را به نمایش می‌گذارد.

یک تعداد نامتناهی مشاهدات مورد عمل قرار می‌گیرد که در اصل می‌تواند در زمان نامتناهی مورد عمل قرار می‌گیرد. آماردان تعداد نامتناهی نظری داده‌ها را جمعیت یا جهان داده‌ها می‌نامد. قوانین آماری با فرض جمعیتی از داده‌ها به دست آمده‌اند. این قوانین اغلب باید هنگام به کارگیری در مورد یک نمونه کوچک به طور قابل توجهی تعدیل شوند، زیرا تعداد کم داده‌ها نمی‌تواند نماینده جمعیت باشد. در بحثی که در زیر می‌آید، ابتدا آمار گوسی جمعیت را بررسی می‌کنیم. سپس نشان می‌دهیم که چگونه این رابطه‌ها را می‌توان در مورد نمونه‌های کوچک داده‌ها تعدیل کرد و به کار برد.

نمونه آماری را با نمونه تجزیه‌ای با هم اشتباه نکنید. چهار نمونه تجزیه‌ای تجزیه شده در آزمایشگاه نماینده یک نمونه آماری تک است. این یک هم‌سازی ناگوار از اصطلاح نمونه است.

۴ ج - ۲. خواص منحنی گوسی

دو منحنی گوسی که در آنها فراوانی نسبی y وقوع انحرافات مختلف از میانگین به صورت تابعی از انحراف از میانگین رسم شده است، در شکل ۴-۶ الف آمده است. می‌توان نشان داد که چنین منحنیهایی را می‌توان با معادله‌ای که حاوی فقط دو پارامتر است، میانگین جمعیت μ و انحراف استاندارد جمعیت σ ، تشریح کرد.

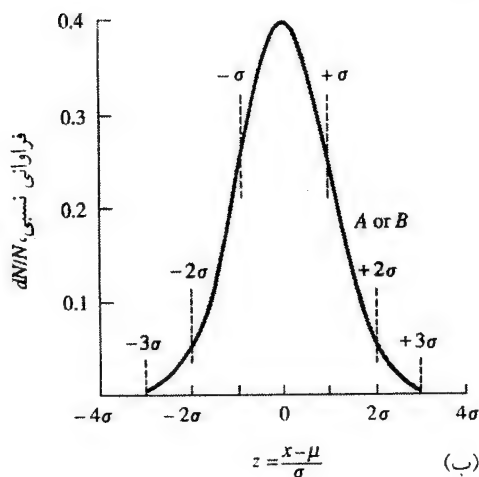
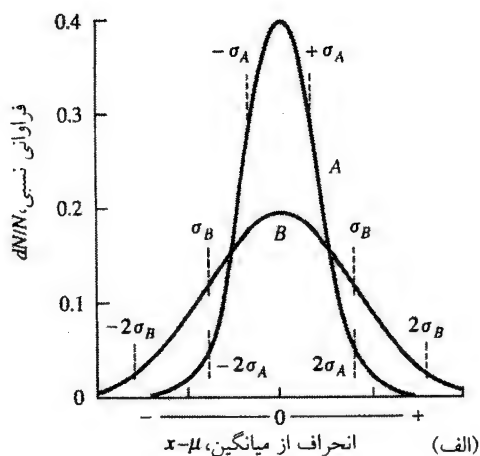
معادله‌ای برای منحنی گوسی می‌تواند شکل زیر را داشته باشد

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

میانگین جمعیت μ و میانگین نمونه \bar{x}

از نظر آمار مفید است بین میانگین نمونه و میانگین جمعیت تفاوت قائل شویم. اولی میانگین یک نمونه محدود برداشته شده از جمعیتی از داده‌هاست. این میانگین با معادله ۱-۴ تعریف می‌شود که در آن N عدد کوچکی است. در مقابل، میانگین جمعیت، میانگین واقعی برای جمعیت است. این میانگین نیز با معادله ۱-۴ تعریف می‌شود، با این تفاوت که N به حدی بزرگ است که به بی‌نهایت میل می‌کند. در غیاب خطای سیستماتیک، میانگین جمعیت مقدار واقعی برای کمیت اندازه‌گیری شده نیز هست.

در غیاب خطای معین، μ مقدار واقعی یک کمیت اندازه‌گیری شده است.



شکل ۶-۴. منحنیهای خطای نرمال. انحراف استاندارد برای B دو برابر انحراف استاندارد برای A است، یعنی $\sigma_B = 2\sigma_A$. (الف) محور طول انحراف از میانگین برحسب واحد اندازه گیری است. (ب) محور طول انحراف از میانگین برحسب واحد σ است. بنابراین، A و B منحنیهای یکسانی تولید می کنند.

برای تأکید بر تفاوت بین دو میانگین، میانگین نمونه را با نماد \bar{x} و میانگین جمعیت را با μ نشان می دهند. اغلب اوقات، به ویژه هنگامی که N کوچک است، \bar{x} با μ متفاوت است، زیرا یک نمونه کوچک از داده ها دقیقاً نماینده جمعیت آن نیست. تفاوت محتمل بین \bar{x} و μ ، با افزایش تعداد اندازه گیریهای سازنده نمونه، به سرعت کاهش می یابد؛ معمولاً، زمانی که N به ۲۰ تا ۳۰ برسد، این تفاوت ناچیز است.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \text{هنگامی } N \text{ کوچک است}$$

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad \text{هنگامی } N \rightarrow \infty$$

انحراف استاندارد جمعیت (σ)

انحراف استاندارد جمعیت σ که معیاری از دقت جمعیت داده‌هاست، با معادله زیر داده می‌شود

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad (5-4)$$

که در آن N تعداد داده‌های تکراری سازنده جمعیت است.

کمیت $(x_i - \mu)$ در معادله ۵-۴ انحراف داده‌های منفرد از میانگین جمعیت داده‌هاست؛ با معادله ۲-۴ که برای نمونه‌ای از داده‌هاست مقایسه کنید.

دو منحنی در شکل ۶-۴ الف برای دو جمعیت از داده‌هاست که تنها در انحراف استاندارد خود تفاوت دارند. انحراف استاندارد برای مجموعه داده‌ها که منحنی پهنتر پایین B را به دست می‌دهد دو برابر انحراف استاندارد برای اندازه‌گیری‌هایی است که منحنی A را به دست می‌دهد. پهنای این منحنیها معیاری از دقت دو مجموعه از داده‌هاست. بنابراین، دقت داده‌ها که به منحنی A منجر می‌شوند دو برابر دقت داده‌هایی است که منحنی B را در اختیار می‌گذارند. نوع دیگری از منحنی خطای نرمال که در آن محور طولها اکنون یک متغیر جدید z است و به صورت زیر تعریف می‌شود، در شکل ۶-۴ نشان داده شده است.

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \quad (6-4)$$

توجه کنید که z انحراف از میانگین داده برحسب واحدهای انحراف استاندارد است. یعنی، هنگامی که $\sigma = x - \mu$ ، z برابر یک انحراف استاندارد است؛ هنگامی که $\sigma = x - \mu = 2\sigma$ ، z برابر دو انحراف استاندارد است و الی آخر. از آنجا که z انحراف از میانگین برحسب واحدهای انحراف

استاندارد است، نمودار فراوانی نسبی در برابر این پارامتر یک منحنی گوسی به دست می دهد که تمام جمعیت های داده ها را، بدون توجه به انحراف استاندارد، در اختیار می گذارد. بنابراین، شکل ۶-۴ ب منحنی خطای نرمال برای هر دو مجموعه داده های به کار رفته برای رسم منحنی های A و B در شکل ۶-۴ الف است.

منحنی خطای نرمال چند خاصیت عمومی دارد: (۱) میانگین در نقطه مرکزی فراوانی ماکسیمم قرار می گیرد؛ (۲) یک توزیع متقارن از انحرافات مثبت و منفی حول ماکسیمم وجود دارد؛ و (۳) یک کاهش نمایی در فراوانی با افزایش بزرگی انحرافات مشاهده می شود. بنابراین، عدم قطعیت های تصادفی کوچک، در مقایسه با عدم قطعیت های تصادفی بسیار بزرگ، اغلب بیشتر مشاهده می شوند.

مساحت های زیر منحنی گوسی

بدون توجه به پهنا، می توان نشان داد که ۶۸.۳% مساحت زیر یک منحنی گوسی برای جمعیتی از داده ها در محدوده یک انحراف استاندارد ($\pm 1\sigma$) از میانگین μ قرار می گیرد. بنابراین، ۶۸.۳% از داده های سازنده جمعیت در درون این محدوده قرار می گیرد. مضافاً، تقریباً ۹۵.۵% تمام داده ها در درون $\pm 2\sigma$ از میانگین و ۹۹.۷% در درون $\pm 3\sigma$ قرار دارد. در شکل ۶-۴، خط های شکسته عمودی مساحت های محدود شده توسط $\pm 1\sigma$ و $\pm 2\sigma$ را نشان می دهند.

به دلیل وجود این گونه رابطه های مساحت، انحراف استاندارد جمعیتی از داده ها یک وسیله پیش گوینده مفید خواهد بود. مثلاً، با شانس ۶۸.۳ در ۱۰۰ می توان گفت که عدم قطعیت تصادفی یک اندازه گیری تک بیشتر از $\pm 1\sigma$ نیست. به همین نحو، با شانس ۹۵.۵ در ۱۰۰ ، خطا کمتر از $\pm 2\sigma$ است و الی آخر.

۴ ج - ۳. انحراف استاندارد نمونه به عنوان معیاری از دقت

هنگامی که بخواهیم معادله ۵-۴ را در نمونه کوچکی از داده ها به کار ببریم باید آن را تعدیل نماییم. بنابراین، انحراف استاندارد نمونه s با معادله زیر داده می شود

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (۷-۴)$$

توجه کنید که معادله ۷-۴ با معادله ۵-۴ دو تفاوت دارد. اول، میانگین نمونه، \bar{x} ، در صورت کسر معادله ۷-۴ به جای میانگین جمعیت μ ظاهر می شود. دوم، N در معادله ۵-۴ با تعداد درجات آزادی ($N-1$) جایگزین می شود. در صورتی که این جایگزینی را به کار ببریم، s محاسبه شده

به طور متوسط کمتر از انحراف استاندارد واقعی σ خواهد بود؛ یعنی s یک بایاس منفی خواهد داشت (شکل ۲-۴ را ببیند).

معادله ۷-۴ برای مجموعه‌های کوچکی از داده‌ها به کار گرفته می‌شود. این معادله می‌گوید «انحرافات از میانگین را پیدا کنید، به توان دو برسانید، آنها را جمع کنید، مجموع را بر $N - 1$ تقسیم نمایید و جذر بگیرید». کمیت $N - 1$ را تعداد درجات آزادی می‌نامند. تعداد زیادی از ماشینهای حساب علمی تابع انحراف استاندارد توکار دارند.

رابطه دیگری برای انحراف استاندارد نمونه

برای تعیین s با ماشین حسابی که کلید انحراف استاندارد ندارد، نوآوری زیر از معادله ۷-۴ جهت کاربرد ساده‌تر است:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N}}{N - 1}} \quad (۸-۴)$$

نکته ۲-۴

معنی تعداد درجات آزادی

تعداد درجات آزادی تعداد داده‌های مستقلی را نشان می‌دهد که در محاسبه یک انحراف استاندارد وارد می‌شوند. بنابراین، هنگامی که μ نامعلوم باشد، دو کمیت باید از مجموعه‌ای از داده‌های تکراری استخراج شوند: \bar{x} و s . یک درجه آزادی برای محاسبه \bar{x} به کار برده می‌شود، زیرا با نگهداشتن علامت آنها، مجموع انحرافات منفرد باید صفر شود. بنابراین، هنگامی که $N - 1$ انحراف محاسبه شده است، انحراف نهایی معلوم است. در نتیجه، تنها $N - 1$ انحراف معیاری مستقل از دقت مجموعه در اختیار می‌گذارد. عدم استفاده از $N - 1$ در محاسبه انحراف استاندارد برای نمونه‌های کوچک، به مقادیری در s منجر می‌شود که به طور متوسط کوچکتر از انحراف استاندارد واقعی σ هستند.

مثال ۲-۴

نتایج زیر در تجزیه تکراری یک نمونه خون برای محتوای سرب آن به دست آمد: ۰٫۷۵۲، ۰٫۷۵۶، ۰٫۷۵۱ و ۰٫۷۶۰ ppm Pb میانگین و انحراف استاندارد این مجموعه از داده‌ها را محاسبه کنید.

برای استفاده از معادله ۴-۸، $\sum x_i^2$ و $(\sum x_i)^2 / N$ را محاسبه می‌کنیم.

نمونه	x_i	x_i^2
۱	۰٫۷۵۲	۰٫۵۶۵۵۰۴
۲	۰٫۷۵۶	۰٫۵۷۱۵۳۶
۳	۰٫۷۵۲	۰٫۵۶۵۵۰۴
۴	۰٫۷۵۱	۰٫۵۶۴۰۰۱
۵	۰٫۷۶۰	۰٫۵۷۷۶۰۰
$\sum x_i = ۳٫۷۷۱$		$\sum x_i^2 = ۲٫۸۴۴۱۴۵$
$\bar{x} = ۳٫۷۷۱/۵ = ۰٫۷۵۴۲ \approx ۰٫۷۵۴$		

$$\frac{(\sum x_i)^2}{N} = \frac{(۳٫۷۷۱)^2}{۵} = ۲٫۸۴۴۰۸۸۲$$

با جایگزینی در معادله ۴-۸ خواهیم داشت

$$s = \sqrt{\frac{۲٫۸۴۴۱۴۵ - ۲٫۸۴۴۰۸۸۲}{۵ - ۱}} = \sqrt{\frac{۰٫۰۰۰۰۵۶۸}{۴}} \approx ۰٫۰۰۴$$

به معادله ۴-۲ که $(\sum x_i)^2$ و $\sum x_i^2$ از نظر عددی کاملاً متفاوت اند توجه کنید.

در مثال ۴-۲ توجه کنید که تفاوت بین $\sum x_i^2$ و $(\sum x_i)^2$ بسیار کوچک است. در صورتی که این اعداد را قبل از کسر کردن گرد کنیم، خطای جدی در مقدار محاسبه شده ظاهر می‌شود. به منظور جلوگیری از این منبع خطا، هیچ‌گاه یک محاسبه انحراف استاندارد را تا انتهای عمل گرد نکنید. مضافاً، به دلیل مشابهی، هیچ‌گاه از معادله ۴-۸ برای محاسبه انحراف استاندارد اعداد حاوی پنج یا بیشتر رقم استفاده نکنید. در عوض از معادله ۴-۷ استفاده کنید.* همچنین توجه کنید که ماشینهای حساب دستی و رایانه‌های کوچک با تابع انحراف استاندارد، معمولاً نوعی از معادله ۴-۸ را به کار می‌گیرند. بنابراین هنگامی که از این وسایل برای محاسبه انحراف استاندارد داده‌هایی با پنج یا بیشتر رقم با معنی استفاده شود، خطاهای بزرگی در s مورد انتظار است.

* در اکثر موارد، دو یا سه رقم اول در مجموعه داده‌ها با یکدیگر یکسان است. به جای استفاده از معادله ۴-۷، این ارقام مساوی را می‌توان حذف کرد و ارقام باقیمانده را با معادله ۴-۸ به کار برد. مثلاً، انحراف استاندارد برای داده‌ها در مثال ۴-۲ می‌تواند براساس ۰٫۵۲، ۰٫۵۶، ۰٫۵۲ و الی آخر، یا حتی ۵۲، ۵۶، ۵۲ و الی آخر استوار باشد.

هر زمان دو عدد بزرگ تقریباً مساوی را از یکدیگر کسر کنیم، تفاوت معمولاً عدم قطعیت نسبتاً بزرگی خواهد داشت.

هنگامی که $N \rightarrow \infty$ ، $\bar{x} \rightarrow \mu$ و $s \rightarrow \sigma$.

همیشه باید به خاطر داشته باشید که هنگام انجام محاسبات آماری، به علت عدم قطعیت در \bar{x} ، انحراف استاندارد نمونه ممکن است تفاوت قابل توجهی با انحراف استاندارد جمعیت داشته باشد.

خطای استاندارد یک میانگین

ارقام توزیع درصد ذکر شده در بالا به خطای محتمل برای یک اندازه گیری تک اشاره دارند. در صورتی که یک سری از نمونه‌های تکراری، هر یک حاوی N داده به طور تصادفی از جمعیت داده‌ها برداشته شود، میانگین هر مجموعه با افزایش N ، پراکندگی کمتر و کمتری نشان خواهد داد. انحراف استاندارد هر میانگین را خطای استاندارد می‌نامند و میانگین را با نماد σ_m مشخص می‌سازند. می‌توان نشان داد که خطای استاندارد تناسب معکوس با ریشه دوم تعداد N داده به کار رفته برای محاسبه میانگین دارد:

$$\sigma_m = \sigma / \sqrt{N}$$

(۹-۴)

۴-۳. اعتمادپذیری s به عنوان معیاری از دقت

اکثر آزمونهای آماری که در فصل ۴ شرح دادیم براساس انحرافات استاندارد نمونه استوارند و احتمال صحیح بودن نتایج این آزمونها، با بزرگتر شدن اعتمادپذیری s ، بهبود می‌یابد. عدم قطعیت در مقدار محاسبه شده s ، با افزایش N در معادله ۴-۸، کاهش می‌یابد. هنگامی که N بزرگتر از تقریباً ۲۰ باشد، برای تمام اهداف عملی می‌توان فرض کرد که s و σ تقریباً برابرند. مثلاً، در صورتی که ۵۰ اندازه گیری در جدول ۴-۲ را به ۱۰ زیر گروه پنج تایی تقسیم کنیم، با اینکه متوسط مقادیر محاسبه شده s متوسط کل مجموعه است (۰٫۰۵۶ mL)، مقدار s به طور قابل ملاحظه‌ای از یک زیر گروه به زیر گروه دیگر تغییر می‌کند (۰٫۰۲۳ تا ۰٫۰۷۹ mL). در مقابل، مقادیر محاسبه شده s برای دو زیر مجموعه ۲۵ تایی تقریباً یکی است (۰٫۰۵۴ و ۰٫۰۵۸ mL).

بهبود سریع در اعتمادپذیری s با افزایش N این امکان را به وجود می‌آورد تا هنگامی که روش اندازه گیری بسیار وقتگیر نیست و هنگامی که منبع کافی از نمونه موجود است، تقریب

خوبی از σ به دست آوریم. مثلاً، در صورتی که در نظر است pH تعداد زیادی محلول طی یک بررسی اندازه گیری شود، مفید است s را در یک سری آزمایش مقدماتی ارزیابی کنیم. این اندازه گیری سریع است و تنها به این نیاز دارد که یک زوج الکترو د تمیز و خشک را در محلول آزمون فرو بریم و pH را از مقیاس یا صفحه نمایش بخوانیم. برای اندازه گیری s ، ۲۰ تا ۳۰ حجم از یک محلول بافر یا pH تثبیت شده را می توان به وسیله تمام مراحل روش کاری که دقیقاً باید دنبال کنیم، اندازه گرفت. معمولاً، می توان فرض کرد که خطای تصادفی در این آزمون برابر خطای در اندازه گیریهای بعدی است. مقدار s محاسبه شده از معادله ۴-۵ تخمین خوبی از σ نظری است.

چالش: نشان دهید که این بیانات صحیح اند.

هنگامی که $s \approx \sigma$ ، $N > 20$.

ادغام داده ها برای بهبود اعتماد پذیری s

برای تجزیه هایی که وقت گیرند، روش بالا به ندرت عملی است. در چنین موردی، داده های از یک سری نمونه های یکسان انباشته شده در زمان را اغلب می توان ادغام کرد تا تخمین از s که برتر از مقدار آن برای هر زیر مجموعه منفرد است، به دست آید. مجدداً، باید منابع یکسانی از خطای تصادفی در تمام اندازه گیریها فرض کنیم. این فرض معمولاً هنگامی معتبر است که نمونه ها ترکیب مشابهی داشته باشند و به روش دقیقاً یکسانی مورد تجزیه قرار گیرند.

برای به دست آوردن تخمین ادغام شده ای از انحراف استاندارد، ادغام شده s ، انحرافات از میانگین برای هر زیر مجموعه مجذور می شوند؛ سپس مجذور تمام زیر مجموعه ها جمع و بر تعداد مناسب درجات آزادی تقسیم می شوند. s ادغام شده با استخراج ریشه دوم خارج قسمت به دست می آید. یک درجه آزادی برای هر زیر مجموعه تلف می شود. بنابراین، تعداد درجات آزادی برای s ادغام شده برابر است با تعداد کل اندازه گیریها منهای تعداد زیر مجموعه ها. این نوع محاسبه در مثال ۴-۳ نشان داده شده است.

مثال ۴-۳

جیوه در نمونه های هفت ماهی گرفته شده از خلیج چساپیک با روشی مبتنی بر جذب تابش توسط جیوه عنصری گازی تعیین شد (نکته ۲۴-۱ را ببینید). تخمین ادغام شده ای از انحراف استاندارد برای روش، مبتنی بر سه ستون اول داده ها محاسبه کنید:

نمونه	تعداد نمونه‌های اندازه‌گیری شده	محتوی Hg ، ppm	میانگین، ppm Hg	مجموع مجذورات انحرافات از میانگین
۱	۳	۱۸۰، ۱۵۸، ۱۶۴	۱۶۷۳	۰.۲۵۸
۲	۴	۹۶، ۹۸، ۱۰۲، ۱۰۱	۱۰۱۵	۰.۱۱۵
۳	۲	۳۱۳، ۳۳۵	۳۲۴۰	۰.۲۴۲
۴	۶	۲۰۶، ۱۹۳، ۱۱۲، ۲۱۶، ۱۸۹، ۱۹۵	۲۰۱۸	۰.۰۶۱۱
۵	۴	۵۷، ۵۸، ۶۴، ۴۹	۵۷۰	۰.۱۱۴
۶	۵	۳۵، ۳۴۴، ۲۷۰، ۲۴۸، ۲۴۴	۲۴۸۲	۰.۰۶۸۵
۷	۴	۱۱۱، ۱۱۵، ۱۲۲، ۱۰۴	۱۱۳۰	۰.۱۷۰
				مجموع مجذورات = ۰.۲۱۹۶
تعداد اندازه‌گیریها = ۲۸				

مقادیر در دو ستون آخر برای نمونه ۱ به صورت زیر محاسبه شد:

$(x_i - \bar{x})^2$	$ x_i - \bar{x} $	x_i
۰٫۰۱۶۱	۰٫۱۲۷	۱۸۰
۰٫۰۰۸۶	۰٫۰۹۳	۱۵۸
۰٫۰۲۵۸	۰٫۰۳۳	۱۶۴
مجموع مجذورات = ۰٫۰۱۱		۵۰۲
$\bar{x} = \frac{۵۰۲}{۳} = ۱۶۷٫۳$		

سایر داده‌های ستونهای ۴ و ۵ به همین طریق به دست آمد. بنابراین،

$$s = \sqrt{\frac{۰.۲۵۸ + ۰.۱۱۵ + ۰.۲۴۲ + ۰.۰۶۱۱ + ۰.۱۱۴ + ۰.۰۶۸۵ + ۰.۱۷۰}{۲۸ - ۷}}$$

$$= ۰.۱۰ \text{ ppm Hg}$$

توجه کنید که یک درجه آزادی برای هر یک از هفت نمونه تلف شده است. با وجود این، از آنجاکه بیش از ۲۰ درجه آزادی باقی می‌ماند، مقدار محاسبه‌شده s تقریب خوبی از σ است؛ یعنی $s \rightarrow \sigma = ۰.۱۰ \text{ ppm Hg}$.

نکته ۳-۴

معادله برای محاسبه انحرافات استاندارد ادغام شده
معادله برای محاسبه یک انحراف استاندارد ادغام شده از چند مجموعه داده‌ها شکل زیر
را به خود می‌گیرد

$$S_{\text{ادغام شده}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3} (x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s}}$$

که در آن N_1 تعداد داده‌ها در مجموعه ۱، N_2 تعداد داده‌ها در مجموعه ۲ و الی آخر است.
عبارت N_s تعداد مجموعه داده‌هاست که ادغام شده‌اند.

۴-۵. اصطلاحات دیگر برای بیان دقت نمونه‌های داده‌ها

معمولاً انحراف استاندارد نمونه را به عنوان معیاری از دقت داده‌ها گزارش می‌کنیم. با وجود این،
با سه اصطلاح دیگر اغلب سروکار داریم.

واریانس (s^2)

واریانس مجذور در انحراف استاندارد است:

$$s^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (10-4)$$

توجه کنید که واحد انحراف استاندارد و داده‌ها یکی است، در حالی که واریانس واحد
مجذور شده داده‌ها را دارد. افرادی که با کارهای علمی سروکار دارند، بیشتر انحراف استاندارد را
به جای واریانس به عنوان معیاری از دقت به کار می‌برند. در صورتی که دقت اندازه‌گیری با خود
اندازه‌گیری واحد یکسانی داشته باشد، آسانتر می‌توان این دو را به یکدیگر ربط داد. مزیت
استفاده از واریانس این است که به طوری که بعداً در این فصل خواهیم دید، واریانس‌ها
جمع پذیرند.

انحراف استاندارد نسبی (RSD) و ضریب واریانس (CV)

اغلب انحرافات استاندارد را به جای عبارتهای مطلق، به صورت نسبی بیان می‌کنیم. انحراف
استاندارد نسبی را با تقسیم کردن انحراف استاندارد بر میانگین مجموعه داده‌ها محاسبه می‌کنیم.

انحراف استاندارد نسبی اغلب بر حسب قسمت در هزار (ppt) یا درصد توسط ضرب کردن این نسبت در ppt ۱۰۰۰ یا در % ۱۰۰ بیان می شود. مثلاً

$$RSD = (s / \bar{x}) \times 1000 \text{ ppt}$$

انحراف استاندارد نسبی ضرب در % ۱۰۰ را ضریب تغییر (CV) می نامند.

$$CV = (s / \bar{x}) \times 100\% \quad (11-4)$$

ضریب تغییر درصد انحراف استاندارد نسبی است.

انحرافات استاندارد نسبی اغلب تصویر روشنتری از کیفیت داده ها در مقایسه با انحرافات استاندارد مطلق به دست می دهند. به عنوان یک مثال، فرض کنید که نمونه ای حاوی حدود ۵۰ mg مس و انحراف استاندارد یک تعیین مس ۲ mg باشد. CV برای این نمونه ۴٪ است. برای نمونه حاوی تنها ۱۰ mg، CV برابر ۲۰٪ است.

پهنه یا گستره (w)

پهنه یا گستره اصطلاح دیگری است که گاهی برای توصیف دقت مجموعه ای از نتایج تکراری به کار برده می شود. گستره عبارت است از تفاوت بین بزرگترین و کوچکترین مقدار در مجموعه. بنابراین، گستره داده ها در شکل ۱-۴ برابر ۹ ppm Fe است. انحرافات استاندارد برای مجموعه های کوچک داده ها را می توان به سرعت با ضرب کردن گستره در ضریب k تخمین زد. یعنی،

$$s = kw \quad (12-4)$$

مقادیر k در جدول ۴-۴ داده شده است.

قبل از اختراع ماشین حساب علمی دستی در سالهای ۱۹۶۰، محاسبه انحراف استاندارد برای مجموعه ای از داده ها تمرینی خسته کننده و وقتگیر بود و اغلب تحت تأثیر خطای ریاضی قرار داشت. به این دلیل، دانشوران اغلب، با اینکه انحراف استاندارد به دست آمده کمتر اعتمادپذیر بود، از معادله ۱۲-۴ و جدول ۴-۴ استفاده می کردند. با اختراع رایانه های علمی، معادله ۱۲-۴ تا حدی کهنه شده است.

جدول ۴-۴ ضریبها برای تخمین زدن انحراف استاندارد از گستره

k	N
۰٫۸۹	۲
۰٫۵۹	۳
۰٫۴۹	۴
۰٫۴۳	۵
۰٫۳۹	۶
۰٫۳۷	۷
۰٫۳۵	۸
۰٫۳۴	۹
۰٫۳۲	۱۰

مثال ۴-۴

برای مجموعه داده‌ها در مثال ۲-۴، عبارتهای زیر را محاسبه کنید: (الف) واریانس؛ (ب) انحراف استاندارد نسبی برحسب قسمت در هزار؛ (ج) ضریب تغییر؛ (د) گستره؛ و (ه) تخمینی از انحراف استاندارد از گستره.

با توجه به مثال ۲-۴ داریم

$$s = ۰٫۰۰۳۸ \quad \text{و} \quad \bar{x} = ۰٫۷۵۴$$

$$s^2 = (۰٫۰۰۳۸)^2 = ۱٫۴ \times ۱۰^{-5} \quad (\text{الف})$$

$$RSD = \frac{۰٫۰۰۳۸}{۰٫۷۵۴} \times ۱۰۰۰ \text{ ppt} = ۵٫۰ \text{ ppt} \quad (\text{ب})$$

$$CV = \frac{۰٫۰۰۳۸}{۰٫۷۵۴} \times ۱۰۰\% = ۰٫۵\% \quad (\text{ج})$$

$$w = ۰٫۷۶۰ - ۰٫۷۵۱ = ۰٫۰۰۹ \quad (\text{د})$$

$$s = kw = ۰٫۴۳ \times ۰٫۰۰۹ = ۰٫۰۰۳۹ \approx ۰٫۰۰۴ \quad (\text{ه})$$

۴ د. انحراف استاندارد نتایج محاسبه شده

اغلب به این نیاز داریم که انحراف استاندارد نتیجه‌ای را که از دو یا چند داده تجربی محاسبه شده است و هر یک از آنها انحراف استاندارد نمونه معلومی دارد، تخمین بزنیم. روشی که چنین

تخمینی انجام می‌شود، به نوع حساب به کار رفته بستگی دارد.

۴-۱. انحراف استاندارد جمع و تفریق

مجموع‌یابی زیر را در نظر بگیرید:

$$\begin{array}{r} +0.50 \quad (\pm 0.02) \\ +4.10 \quad (\pm 0.03) \\ -1.97 \quad (\pm 0.05) \\ \hline -2.63 \end{array}$$

که اعداد داخل پرانتزها انحرافات استاندارد مطلق‌اند. در صورتی‌که برحسب اتفاق انحرافات استاندارد منفرد علامت یکسانی داشته باشند، انحراف استاندارد مجموع می‌تواند به بزرگی $+0.10 = +0.05 + 0.03 + 0.02$ یا $-0.10 = -0.05 - 0.03 - 0.02$ برسد. از طرف دیگر، ممکن است سه انحراف استاندارد بتوانند ترکیب شوند و یک مقدار انباشته برابر صفر به دست دهند:

$0 = 0.05 - 0.03 + 0.02$ یا $0 = 0.05 + 0.03 - 0.02$ با وجود این، با احتمال بیشتر، انحراف استاندارد مجموع بین $+0.10$ و -0.10 قرار خواهد گرفت. با توجه به نظریه آماری می‌توان نشان داد که واریانسهای جمع یا تفریق را می‌توان با جمع کردن واریانسهای منفرد به دست آورد. بنابراین، محتملترین مقدار برای انحراف استاندارد یک جمع یا تفریق را می‌توان با گرفتن جذر از مجموع مجذورات انحرافات استاندارد مطلق منفرد به دست آورد. بنابراین، برای محاسبه

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

انحراف استاندارد نتایج s_y با رابطه زیر داده می‌شود

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (۱۳-۴)$$

که در آن s_a ، s_b ، s_c انحرافات استاندارد سه عبارت سازنده نتیجه است. با جایگزینی انحراف استاندارد از مثال خواهیم داشت

$$s_y = \sqrt{(\pm 0.02)^2 + (\pm 0.03)^2 + (\pm 0.05)^2} = \pm 0.06$$

و جمع باید به صورت $(\pm 0.06) - 2.63$ گزارش شود.

واریانس جمع یا تفریق برابر است با مجموع واریانس اعدادی که آن جمع یا تفریق را می‌سازند.

برای جمع یا تفریق، انحراف استاندارد مطلق جواب برابر است با جذر مجموع مجذورات انحرافات استاندارد مطلق اعداد به کار رفته برای محاسبه جمع یا تفریق.

۴-۲. انحراف استاندارد حاصلضرب و خارج قسمت

محاسبه زیر را که در آن اعداد در پرانتزها مجدداً انحرافات استاندارد مطلق اند در نظر بگیرید:

$$\frac{410(\pm 0.02) \times 0.0050(\pm 0.0001)}{197(\pm 0.04)} = 0.10406(\pm ?)$$

در این حالت، انحراف استاندارد دو عدد در محاسبه بزرگتر از خود نتیجه است. واضح است که برای ضرب و تقسیم به روش دیگری نیاز داریم. انحراف استاندارد نسبی حاصلضرب یا خارج قسمت توسط انحرافات استاندارد نسبی اعدادی که نتیجه محاسبه شده را تشکیل می‌دهند، تعیین می‌شود. مثلاً، در مورد

$$y = \frac{a \times b}{c} \quad (14-4)$$

انحراف استاندارد نسبی s_y/y نتیجه را با جمع کردن مجذور انحرافات استاندارد نسبی a ، b ، c و استخراج ریشه دوم مجموع به دست می‌آوریم:

$$\boxed{\frac{s_y}{y} = \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (15-4)$$

با به کارگیری این معادله در مثال عددی خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \frac{s_y}{y} &= \sqrt{\left(\frac{0.02}{410}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{197}\right)^2} \\ &= \sqrt{(0.00048)^2 + (0.00200)^2 + (0.00203)^2} = \pm 0.00289 \end{aligned}$$

برای ضرب یا تقسیم، انحراف استاندارد نسبی جواب برابر است با جذر مجموع مجذورات استاندارد نسبی اعدادی که ضرب یا تقسیم شده‌اند.

برای تکمیل محاسبه، باید انحراف استاندارد مطلق نتیجه را پیدا کنیم.

$$s_y = y \times (\pm 0.0289) = 0.0104 \times (\pm 0.0289) = \pm 0.000301$$

و می‌توانیم جواب و عدم قطعیت آن را به صورت (± 0.0003) 0.0104 بنویسیم. محاسبه انحراف استاندارد نتیجه برای محاسبه‌ای پیچیده‌تر در مثال ۴-۵ نشان داده شده است.

برای پیدا کردن انحراف استاندارد مطلق در حاصلضرب یا خارج قسمت، ابتدا انحراف استاندارد نسبی در نتیجه را پیدا کنید و سپس آن را در نتیجه ضرب کنید.

مثال ۴-۵

انحراف استاندارد نتایج زیر را محاسبه کنید

$$\frac{[14.3 (\pm 0.2) - 11.6 (\pm 0.2)] \times 0.050 (\pm 0.001)}{[820 (\pm 10) + 1030 (\pm 5)] \times 42.3 (\pm 0.4)} = 1.725 (\pm ?) \times 10^{-6}$$

ابتدا باید انحراف استاندارد جمع و تفریق را محاسبه کنیم. برای تفریق در صورت کسر،

$$s_a = \sqrt{(\pm 0.2)^2 + (\pm 0.2)^2} = \pm 0.283$$

و برای جمع در مخرج کسر

$$s_b = \sqrt{(\pm 10)^2 + (\pm 5)^2} = 11.2$$

سپس می‌توان معادله را به صورت زیر نوشت

$$\frac{2.7 (\pm 0.283) \times 0.050 (\pm 0.001)}{1850 (\pm 11.2) \times 42.3 (\pm 0.4)} = 1.725 \times 10^{-6}$$

اکنون معادله حاوی تنها حاصلضرب و خارج قسمت است و می‌توان از معادله ۴-۱۵ استفاده کرد. بنابراین

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\pm \frac{0.283}{2.7}\right)^2 + \left(\pm \frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\pm \frac{11.2}{1850}\right)^2 + \left(\pm \frac{0.4}{42.3}\right)^2} = 0.0107$$

برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق می‌توان نوشت

$$s_y = y \times 0.107 = 1.725 \times 10^{-6} \times (\pm 0.107) = \pm 0.185 \times 10^{-6}$$

و جواب را به $10^{-6} \times (0.2 \pm) 1.7$ گرد می‌کنیم.

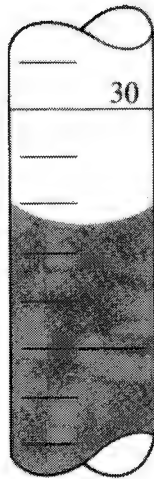
۴ ه روشها برای گزارش داده‌های تجزیه‌ای

نتیجه عددی بی‌ارزش است مگر اینکه چیزی دربارهٔ صحت آن بدانیم. بنابراین، همیشه لازم است اعتمادپذیری داده‌ها را نشان دهیم. یکی از بهترین روشهای نشان‌دادن اعتمادپذیری این است که حد اطمینان در %۹۰ یا %۹۵ درجهٔ اطمینان را که در بخش ۵ ب-۲ شرح داده‌ایم، به دست دهیم. روش دیگر این است که انحراف استاندارد مطلق یا ضریب تغییر داده‌ها را گزارش کنیم. در این حالت، ایدهٔ خوبی است که تعداد داده‌های به کار رفته برای به دست آوردن انحراف استاندارد را طوری گزارش کنیم که استفاده کننده از داده‌ها ایده‌ای از اعتمادپذیری محتمل داشته باشد. یک شناساگر کمتر رضایت‌بخش ولی متداولتر از کیفیت داده‌ها قرارداد رقم بامعنی است.

۴-۱. قرارداد رقم بامعنی

یک روش ساده برای نشان‌دادن عدم قطعیت محتمل همراه با یک اندازه‌گیری تجربی این است که نتیجه را طوری گرد کنیم که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. طبق تعریف، ارقام بامعنی در یک عدد عبارت‌اند از تمام ارقام حتمی و اولین رقم غیرحتمی. مثلاً، هنگامی که بورت ۵۰ میلی‌لیتری نشان داده شده در شکل ۷-۴ را می‌خوانید، می‌توانید بگویید که سطح مایع بزرگتر از ۳۰.۲ mL و کوچکتر از ۳۰.۳ mL است. همچنین می‌توانید موقعیت مایع بین درجه‌بندیها را تا حدود ۳۰.۲ mL \pm تخمین بزنید. بنابراین، با استفاده از قرارداد رقم بامعنی، باید حجم تحویل داده شده را به صورت ۳۰.۲۴ mL گزارش کنید که چهار رقم بامعنی است. در این مثال، اولین سه رقم حتمی‌اند و آخرین رقم (۴) غیرحتمی است.

یک صفر، بسته به مکان آن در یک عدد، می‌تواند یا نمی‌تواند بامعنی باشد. صفری که بین ارقام دیگر قرار گرفته است همیشه بامعنی است (مانند ۳۰.۲۴)، زیرا مستقیماً و با قطعیت از مقیاس و یا قرائت دستگاه خوانده می‌شود. اگر ۳۰.۲۴ mL را به صورت ۳۰.۲۴ L بنویسیم، تعداد رقم بامعنی یکسان است. تنها وظیفهٔ صفر قبل از ۳ این است که مکان ممیز را نشان دهد، لذا بی‌معنی است. صفر پایانه‌ای یا نهایی می‌تواند یا نمی‌تواند بامعنی باشد. مثلاً، در صورتی که حجم یک بشر به صورت ۲.۰ L بیان شود، وجود صفر می‌رساند که حجم تا چند دهم لیتر معلوم است. بنابراین، هم ۲ و هم صفر ارقام بامعنی‌اند. چنانچه همین حجم را به صورت ۲۰۰۰ mL گزارش کنیم، وضعیت گیج‌کننده می‌شود. دو صفر آخری بامعنی نیستند، زیرا عدم قطعیت باز هم چند دهم لیتر یا چند صد میلی‌لیتر است. برای پیروی از قرارداد رقم بامعنی در موردی از این نوع، از نمادگذاری علمی استفاده کنید و حجم را به صورت 2.0×10^3 mL گزارش دهید.



شکل ۴-۷. بخش بورت نشان‌دهنده سطح مایع و هلاله

محدودیت قرارداد رقم بامعنی به عنوان شناساگر اعتمادپذیری داده‌ها، ابهام آن است. مثلاً، هنگامی که نتیجه‌ای را به صورت ۶۱۶ گزارش می‌کنید، هیچ راهی برای دانستن بزرگی یا کوچکی عدم قطعیت در آخرین رقم ندارید.

برای جلوگیری از سردرگمی در تعیین اینکه ۱ یا صفرهای پایانه‌ای بامعنی‌اند، داده‌ها را برحسب نمادگذاری علمی بیان کنید.

قواعد برای تعیین تعداد ارقام بامعنی:

- (۱) تمام صفرهای آغازی را در نظر نگیرید.
- (۲) تمام صفرهای پایانه‌ای را در نظر نگیرید، مگر اینکه بعد از ممیز بیایند.
- (۳) تمام ارقام باقیمانده از جمله صفرهای بین ارقام غیرصفر، بامعنی‌اند.

۵-۲. ارقام بامعنی در محاسبات عددی

دقت لازم برای تعیین تعداد مناسب ارقام بامعنی در نتیجه ترکیب حسابی دو یا چند عدد باید به عمل آید [۲].

جمع و تفریق

برای جمع و تفریق، تعداد ارقام بامعنی را می‌توان با واریسی دیداری به دست آورد. مثلاً، در رابطه

$$۳۷۳ = ۱۰۷۳ = ۷۳۱ + ۰۲۰ + ۳۴$$

رقم دوم و سوم بعد از ممیز در جواب نمی تواند بامعنی باشد، زیرا اولین رقم بعد از ممیز در ۳۴ غیر حتمی است. توجه کنید که نتیجه حاوی سه رقم بامعنی است با اینکه دو عدد درگیر تنها دو رقم بامعنی دارند.

حتماً شنیده‌اید که یک زنجیر در حدّ ضعیف‌ترین اتصال خود قوی است. برای جمع و تفریق، اتصال ضعیف تعداد بعد از ممیز در عدد با کوچکترین تعداد بعد از ممیز است.

هنگام جمع و تفریق اعداد در نمادگذاری علمی، اعداد را با توان یکسان از ده بنویسید. مثلاً جمع زیر را در نظر بگیرید:

$$\begin{aligned} ۲۴۳۲ \times ۱۰^1 &= ۲۴۳۲ \times ۱۰^1 \\ + ۶۵۱۲ \times ۱۰^4 &= + ۰۶۵۱۲ \times ۱۰^1 \\ - ۱۲۲۷ \times ۱۰^5 &= - ۰۱۲۲۷ \times ۱۰^1 \\ &= - ۲۳۷۴۴۲ \times ۱۰^1 \\ &= ۲۳۷۴ \times ۱۰^1 \end{aligned}$$

جمع و خارج قسمت

بر طبق قاعده کلی، برای ضرب و تقسیم جواب باید طوری گرد شود که حاوی تعداد یکسانی از ارقام بامعنی با عدد اولیه با کوچکترین تعداد رقم بامعنی باشد. متأسفانه این روش اغلب به گرد کردن ناصحیح منجر می شود. مثلاً، دو محاسبه زیر را در نظر بگیرید

$$\frac{۲۴ \times ۴۰۲}{۱۰۰۰} = ۰.۹۶۵ \quad \text{و} \quad \frac{۲۴ \times ۴۵۲}{۱۰۰۰} = ۱.۰۸$$

طبق این قاعده، اولین جواب را باید به ۱.۰۸ و دومین جواب را به ۰.۹۶ گرد کرد. با وجود این، در صورتی که یک عدم قطعیت واحد در آخرین رقم هر عدد در خارج قسمت اول فرض کنیم، عدم قطعتهای نسبی مربوط به هر یک از این اعداد برابر ۱/۲۴، ۱/۴۵۲ و ۱/۱۰۰۰ است. از آنجا که عدم قطعیت اولی در مقایسه با دوتای دیگر بسیار بزرگتر است، عدم قطعیت نسبی در نتیجه نیز ۱/۲۴ است. بنابر این، عدم قطعیت مطلق می شود.

$$۱.۰۸ \times ۱ - ۲۴ = ۰.۴۵ = ۰.۵$$

با بحث مشابه، عدم قطعیت جواب دوم با رابطه زیر داده می شود

$$0.04 = 0.040 = \frac{1}{24} \times 0.965$$

بنابراین، نتیجه اول باید به سه رقم بامعنی، یا ۰.۰۸۱، ولی نتیجه دوم باید به تنها دو رقم بامعنی، ۰.۰۹۶، گرد شود.

لگاریتم و آنتی لگاریتم

در گرد کردن نتیجه محاسبات شامل لگاریتمها دقت ویژه به عمل آورید. در اکثر موارد قاعده زیر اعمال پذیر است [۳].

۱. در لگاریتم عددی، آن تعداد رقم در سمت راست ممیز نگه دارید که در عدد اولیه ارقام بامعنی وجود دارد.

۲. در آنتی لگاریتم عددی، آن تعداد رقم نگه دارید که رقم در سمت راست ممیز در عدد اولیه وجود دارد.

تعداد ارقام بامعنی در جزء کسری، یا ارقام در سمت راست ممیز یک لگاریتم برابر با تعداد ارقام بامعنی در عدد اولیه است.

$$\log (9.57 \times 10^4) = 4.981$$

مثال ۶-۴

جوابهای زیر را طوری گرد کنید که فقط ارقام بامعنی باقی بمانند.

$$\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979400 \quad (\text{الف})$$

و

$$\text{antilog } 12.5 = 3.162277 \times 10^{12} \quad (\text{ب})$$

(الف) بر طبق قاعده ۱، ۴ رقم در سمت راست ممیز نگه می داریم

$$\log 4.000 \times 10^{-5} = -4.3979$$

(ب) بر طبق قاعده ۲، می توانیم تنها ۱ رقم نگه داریم

$$\text{antilog } 12.5 = 3 \times 10^{12}$$

۴-۳. گرد کردن داده‌ها

همیشه نتایج محاسبه شده یک تجزیه شیمیایی را به طریق مناسبی گرد کنید. مثلاً، نتایج تکراری زیر را در نظر بگیرید: ۶۱۶۰، ۶۱۴۶، ۶۱۵۵ و ۶۱۶۱. میانگین این داده‌ها ۶۱۵۵ و انحراف استاندارد ۰.۶۹ است. هنگامی که میانگین را گرد می‌کنیم، ۶۱۵۵ یا ۶۱۵۶ را برمی‌گزینیم؟ یک راهنمای خوب برای گرد کردن ۵ همیشه این است که به نزدیکترین عدد زوج گرد کنیم. به این طریق، هر تمایلی به گرد کردن در یک جهت مجموعه را حذف می‌کنیم. به عبارت دیگر، احتمال یکسانی وجود دارد که نزدیکترین عدد زوج بزرگتر یا کوچکتر در هر وضعیت معین خواهد بود. از این رو، می‌توانیم نتیجه را به صورت ۰.۷ ± ۶۱۵۶ گزارش کنیم. در صورتی که در مورد اعتماد پذیری انحراف استاندارد برآورده شده تردید داشته باشیم، می‌توانیم نتیجه را به صورت ۰.۱ ± ۶۱۶۰ گزارش کنیم.

در گرد کردن عددی که به ۵ ختم می‌شود، همیشه طوری گرد کنید که نتیجه با یک عدد زوج ختم شود.

۴-۴. گرد کردن نتایج حاصل از محاسبات شیمیایی

در سرتاسر این کتاب و سایر متون، از خواننده خواسته می‌شود محاسبات را با داده‌هایی انجام دهد که دقت آنها تنها با قرارداد رقم بامعنی نشان داده شود. در این گونه موارد، با عقل سلیم باید عدم قطعیت در هر عدد را به دست آورد. سپس عدم قطعیت نتیجه، با استفاده از فن نشان داده شده در بخش ۴، برآورد می‌شود. در نهایت، نتیجه طوری گرد می‌شود که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. به ویژه مهم است گرد کردن را تا اتمام محاسبه به تأخیر اندازیم. حداقل یک رقم بعد از ارقام بامعنی باید در سرتاسر تمام محاسبات برای جلوگیری از خطای گرد کردن به کار ببریم. رقم اضافی را گاهی رقم «محافظ» می‌نامند. ماشینهای حساب جدید معمولاً چند رقم اضافی را که بامعنی نیستند نگه می‌دارند و استفاده کننده باید با دقت نتایج را به طور مناسب به نحوی گرد کند که تنها ارقام بامعنی ضمیمه شوند. این روش در مثال ۴-۷ نشان داده شده است.

مثال ۴-۷

نمونه ۳۴۸۴۲ گرمی از یک مخلوط جامد حاوی بنزوئیک اسید، C_6H_5COOH پس از انحلال تا نقطه پایانی فنول فتالین با باز تیتراژ شد. اسید ۴۱.۳۶ mL از ۰.۲۳۲۸ M NaOH را مصرف کرد. درصد بنزوئیک اسید (HBz) در نمونه را محاسبه کنید. به طوری که در بخش ۹ ج-۳ نشان خواهیم داد، محاسبه شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$\text{HBz \%} = \frac{41.36 \text{ mL} \times 0.2328 \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} \times \frac{1 \text{ mmol HBz}}{\text{mmol NaOH}} \times \frac{122.123 \text{ g HBz}}{1000 \text{ mmol HBz}}}{\text{نمونه } 3.4842 \text{ g}} \times 100\% = 33.749\%$$

از آنجا که تمام عملیات ضرب یا تقسیم است، عدم قطعیت نسبی جواب به وسیله عدم قطعیت نسبی داده‌های تجربی تعیین می‌شود. اکنون این عدم قطعیتها را برآورد می‌کنیم.

۱. موقعیت سطح مایع در بورت را می‌توان تا $\pm 0.2 \text{ mL}$ تخمین زد. با وجود این، قرائتهای اولیه و نهایی را باید انجام داد، بنابراین انحراف استاندارد حجم خواهد بود

$$\sqrt{(0.2)^2 + (0.2)^2} = \pm 0.28 \text{ mL} \quad (\text{معادله ۱۳-۴})$$

بنابراین، عدم قطعیت نسبی می‌شود

$$\frac{\pm 0.28}{41.36} \times 1000 \text{ ppt} = \pm 0.68 \text{ ppt}$$

۲. معمولاً، عدم قطعیت مطلق یک جرم به دست آمده با ترازوی تجزیه در حدود $\pm 0.0001 \text{ g}$ است. بنابراین، عدم قطعیت نسبی مخرج می‌شود

$$\frac{0.0001}{3.4842} \times 1000 \text{ ppt} = 0.29 \text{ ppt}$$

۳. فرض می‌کنیم که عدم قطعیت مطلق در مولاریته محلول واکنشگر ± 0.0001 است و بنابراین

$$\frac{\pm 0.0001}{0.2328} \times 1000 \text{ ppt} = \pm 0.43 \text{ ppt}$$

۴. عدم قطعیت نسبی در جرم مولی HBz با چند مرتبه بزرگی کوچکتر از عدم قطعیت نسبی سه داده تجربی است و لذا بی اهمیت است. با وجود این، توجه کنید که باید طوری ارقام کافی در محاسبات نگه داریم که جرم مولی حداقل یک رقم بیشتر (رقم محافظ) از هر یک از داده‌های تجربی داشته باشد. بنابراین، در محاسبه از ۱۲۲.۱۲۳ برای جرم مولی (در اینجا دو رقم اضافی) استفاده می‌کنیم.

۵. هیچ عدم قطعیتی با ۱۰۰٪ و ۱۰۰۰ mmol HBz همراه نیست، زیرا اینها اعداد دقیق‌اند. در مواردی از این نوع کافی است جواب را طوری گرد کنیم که مرتبه بزرگی عدم قطعیت نسبی آن برابر با عدم قطعیت نسبی عدد با بزرگترین عدم قطعیت نسبی باشد. در عمل، این امر می‌رساند

جواب طوری گرد می‌شود که عدم قطعیت نسبی آن بین ۰٫۲ و ۲ برابر بزرگترین عدم قطعیت داده‌های ورودی قرار گیرد.

مشاهده می‌کنیم که بزرگترین عدم قطعیت سه داده ورودی ppt ۶۸٫۰ است. بنابراین جواب باید به همین مرتبه بزرگی ۶۸٫۰ یا حدود ppt ۷٫۰ گرد شود. در صورتی که جواب به ۳۳٫۷ گرد شود، نتیجه می‌گیریم که عدم قطعیت نسبی $\text{ppt} = 3 \times 1000 = 3000 \text{ ppt}$ (۳۳٫۷/۰٫۱) است که کاملاً بیشتر از ppt ۱۴٫۰ $\text{ppt} = 7 \times 0.2 = 1.4$ است. گرد کردن به ۳۳٫۷۵ می‌رساند که عدم قطعیت نسبی $\text{ppt} = 3 \times 1000 = 3000 \text{ ppt}$ (۳۳٫۷۵/۰٫۱) بین $\text{ppt} = 1 \times 0.2 = 0.2$ و $\text{ppt} = 1 \times 2 = 2$ قرار دارد. بنابراین، جواب به صورت $\text{HBz} \% = 33.75$ نوشته می‌شود.

با کمی تمرین، می‌توانید تصمیمات گرد کردن را، مانند آنچه که در مثال ۴-۷ نشان داده شده است، در فکر خود اتخاذ کنید. مثلاً، با مراجعه مجدد به سؤال در این مثال، عدم قطعیت نسبی در اندازه‌گیری حجم را تخمین می‌زنیم که تا حدی کمتر از mL ۰٫۴ در حدود mL ۴۰ یا تقریباً ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. به همین نحو، عدم قطعیت در مولاریته تقریباً ۱ قسمت در ۲۰۰۰ و عدم قطعیت در مخرج تا حدی کمتر از ۱ در ۳۴۰۰۰ است. بنابراین، عدم قطعیت در نتیجه توسط عدم قطعیت در اندازه‌گیری حجم تعیین می‌شود که مطابق آنچه گفتیم، تقریباً ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. بنابراین، عدم قطعیت در نتیجه محاسبه‌شده برابر یک‌هزارم ۳۳٫۷۵٪ یا حدود ۰٫۳٪ است. از این‌رو، جواب را به ۳۳٫۷۵٪ گرد می‌کنیم.

شایان توجه است که تصمیمات گرد کردن قسمت مهمی از هر محاسبه‌اند و این‌گونه تصمیمات را نمی‌توان براساس تعداد ارقام نمایش داده شده روی صفحه قرائت یک ماشین حساب اتخاذ کرد.

۴. و. سؤالات و مسائل

۴-۱. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید:

* (الف) صحت و دقت

(ب) خطای تصادفی و سیستماتیک

* (ج) میانگین و میانه

(د) خطای مطلق و نسبی

* (ه) واریانس و انحراف استاندارد

۴-۲. موارد زیر را تعریف کنید:

* (الف) گستره

(ب) ضریب تغییر

* (ج) ارقام بامعنی

(د) توزیع گوسی

* ۳-۴. منابعی از خطای تصادفی در اندازه‌گیری پهنای یک میز ۳ متری با یک خط‌کش فلزی ۱ متری پیشنهاد کنید.

* ۴-۴. مجموعه‌های زیر از اندازه‌گیریهای تکراری را در نظر بگیرید:

A*	B	C*	D	E*	F
۲ر۴	۶۹ر۹۴	۰ر۰۹۰۲	۲ر۳	۶۹ر۶۵	۰ر۶۲۴
۲ر۱	۶۹ر۹۲	۰ر۰۸۸۴	۲ر۶	۶۹ر۶۳	۰ر۶۱۳
۲ر۱	۶۹ر۸۰	۰ر۰۸۸۶	۲ر۲	۶۹ر۶۴	۰ر۵۹۶
۲ر۳		۰ر۱۰۰۰	۲ر۴	۶۹ر۲۱	۰ر۶۰۷
۱ر۵			۲ر۹		۰ر۵۸۲

برای هر مجموعه، موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) میانگین

(ب) میانه

(ج) پهنه یا گستره

(د) انحراف استاندارد

(ه) ضریب تغییر

(و) برآورد انحراف استاندارد از پهنه

* ۴-۵. مقادیر پذیرفته‌شده برای مجموعه‌های داده‌های در مسئله ۴-۴ به قرار زیر است:

* مجموعه A، ۲ر۰؛ مجموعه B، ۶۹ر۷۵؛ *مجموعه C، ۰ر۰۹۳۰؛ مجموعه

D، ۳ر۰؛ مجموعه E، ۶۹ر۰۵؛ مجموعه F، ۰ر۰۶۳۵. برای هر مجموعه، موارد زیر

را محاسبه کنید:

(الف) خطای مطلق

(ب) خطای نسبی برحسب قسمت در هزار

* ۴-۶. انحراف استاندارد مطلق و ضریب تغییر را برای نتایج محاسبات زیر برآورد کنید. هر

نتیجه را طوری گرد کنید که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. اعداد در پرانتزها انحرافات

استاندارد مطلق‌اند.

$$y = ۶۷۵ (\pm ۰.۰۰۳) + ۰.۸۴۳ (\pm ۰.۰۰۱) - ۷۰.۲۱ (\pm ۰.۰۰۱) \quad (\text{الف})$$

$$y = ۰.۵۷۲$$

$$y = ۱۹۹۷ (\pm ۰.۰۰۴) + ۰.۰۰۰۳۰ (\pm ۰.۰۰۰۰۱) \quad (\text{ب})$$

$$y = ۱.۲۹ (\pm ۰.۰۰۸) = ۲۱.۲۶۳$$

$$y = ۶۷.۱ (\pm ۰.۰۰۳) \times ۱.۰۰۳ (\pm ۰.۰۰۲) \times ۱۰^{-۱۷} \quad (\text{ج})$$

$$y = ۶.۹۱۱۳ \times ۱۰^{-۱۶}$$

$$y = ۲۴۳ (\pm ۱) \times \frac{۷۶۰ (\pm ۲)}{۱.۰۰۰۶ (\pm ۰.۰۰۰۶)} = ۱۸۳.۵۷۸۵ \quad (\text{د})$$

$$y = \frac{۱۴۳ (\pm ۶) - ۶۴ (\pm ۳)}{۱۲۴۹ (\pm ۱) + ۷۷ (\pm ۸)} = ۵.۹۵۷۸ \times ۱۰^{-۲} \quad (\text{ه})$$

$$y = \frac{۱.۹۷ (\pm ۰.۰۱)}{۲۴۳ (\pm ۳)} = ۸.۱۰۶۹۹۶ \times ۱۰^{-۳} \quad (\text{و})$$

۷-۴. انحراف استاندارد مطلق و ضریب تغییر را برای محاسبات زیر تخمین بزنید. هر نتیجه را طوری گرد کنید که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. اعداد در پرانتزها انحرافات استاندارد مطلق اند.

$$y = -۱.۰۲ (\pm ۰.۰۰۲) \times ۱۰^{-۷} - ۳.۵۴ (\pm ۰.۰۰۲) \times ۱۰^{-۸} \quad (\text{الف})$$

$$= -۱.۳۷۴ \times ۱۰^{-۷}$$

$$y = ۱۰۰.۲۰ (\pm ۰.۰۰۸) - ۹۹.۶۲ (\pm ۰.۰۰۶) + \quad (\text{ب})$$

$$۰.۲۰۰ (\pm ۰.۰۰۰۴) = ۰.۷۸۰$$

$$y = ۰.۰۰۰۱۰ (\pm ۰.۰۰۰۰۵) \times ۱۸.۱۰ (\pm ۰.۰۰۲) \times ۲۰۰ (\pm ۱) \quad (\text{ج})$$

$$= ۳.۶۲$$

$$y = \frac{۱.۷۳ (\pm ۰.۰۰۳) \times ۱۰^{-۱۴}}{۱.۶۳ (\pm ۰.۰۰۴) \times ۱۰^{-۱۶}} = ۱۰۶.۱۳۴۹۶۹۳ \quad (\text{د})$$

$$y = \frac{۱۰۰ (\pm ۱)}{۲ (\pm ۱)} = ۵۰ \quad (\text{ه})$$

$$y = \frac{۱.۴۳ (\pm ۰.۰۰۲) \times ۱۰^{-۲} - ۴.۷۶ (\pm ۰.۰۰۶) \times ۱۰^{-۳}}{۲۴.۳ (\pm ۰.۰۰۷) + ۸.۰۶ (\pm ۰.۰۰۸)} \quad (\text{و})$$

$$= ۲.۹۴۸ \times ۱۰^{-۴}$$

۸-۴. هر یک از نتایج زیر را طوری گرد کنید که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد.

$$y = \log ۱.۷۳ = ۰.۲۳۸۰۴۶ \quad (\text{الف})^*$$

$$\begin{aligned}
 y &= \log 0.0432 = -1.364516 & (\text{ب}) \\
 y &= \log (6.022 \times 10^{23}) = 23.77960 & (\text{ج})^* \\
 y &= \log (4.213 \times 10^{-21}) = -20.375409 & (\text{د}) \\
 y &= \text{antilog} (-3.47) = 3.38844 \times 10^{-4} & (\text{ه})^* \\
 y &= \text{antilog } 5.7 = 5.01187 \times 10^5 & (\text{و}) \\
 y &= \text{antilog } 0.99 = 9.77237 & (\text{ز})^* \\
 y &= \text{antilog} (-27.2424) = 5.722687 \times 10^{-28} & (\text{ح})
 \end{aligned}$$

*۹-۴. تجزیه چند ماده غذایی گیاهی برای یون پتاسیم داده‌های زیر را به دست داد:

نمونه	درصد میانگین	تعداد مشاهدات	انحراف نتایج منفرد از میانگین
۱	۴۸۰	۵	۰.۱۳، ۰.۰۹، ۰.۰۷، ۰.۰۵، ۰.۰۶
۲	۸۰۴	۳	۰.۰۹، ۰.۰۸، ۰.۱۲
۳	۳۷۷	۴	۰.۰۲، ۰.۱۵، ۰.۰۷، ۰.۱۰
۴	۴۰۷	۴	۰.۱۲، ۰.۰۶، ۰.۰۵، ۰.۱۱
۵	۶۸۴	۵	۰.۰۶، ۰.۰۷، ۰.۱۳، ۰.۱۰، ۰.۰۹

(الف) انحراف استاندارد را برای هر نمونه ارزیابی کنید.

(ب) تخمین ادغام شده برای s را به دست آورید.

۱۰-۴. ۶ بطری نوشابه برای شکر باقیمانده، با استفاده از داده‌های زیر، مورد تجزیه قرار گرفت:

بطری	درصد (w/v) شکر باقیمانده	تعداد مشاهدات	انحراف نتایج منفرد از میانگین
۱	۰.۹۴	۳	۰.۵۰، ۰.۱۰، ۰.۰۸
۲	۱.۰۸	۴	۰.۶۰، ۰.۰۵، ۰.۰۶، ۰.۰۹
۳	۱.۲۰	۵	۰.۰۵، ۰.۱۲، ۰.۰۷، ۰.۰۸، ۰.۰۰
۴	۰.۶۷	۴	۰.۰۵، ۰.۱۰، ۰.۰۶، ۰.۰۹
۵	۰.۸۳	۳	۰.۰۷، ۰.۰۹، ۰.۱۰
۶	۰.۷۶	۴	۰.۰۶، ۰.۱۲، ۰.۰۴، ۰.۰۳

- (الف) انحراف استاندارد را برای هر مجموعه از داده‌ها ارزیابی کنید.
- (ب) داده‌ها را برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق برای روش ادغام کنید.
- * ۱۱-۴. نه نمونه از ماده هرویین غیرمجاز به صورت دوتایی با روش کروماتوگرافی تجزیه شد. داده‌های زیر را برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق برای روش ادغام کنید:

نمونه	هرویین	نمونه	هرویین
۱	۲۲۷، ۲۲۴	۶	۱۰۲، ۱۰۷
۲	۸۷، ۸۴	۷	۱۴۸، ۱۴۴
۳	۷۵، ۷۶	۸	۲۱۱، ۲۱۹
۴	۱۲۶، ۱۱۹	۹	۸۴، ۸۸
۵	۴۲، ۴۳		

- ۱۲-۴. تخمین ادغام شده را از تجزیه‌های طیف نورسنجی زیر برای NTA (نیترویلوتری استیک اسید) در آب رودخانه‌ای محاسبه کنید:

نمونه	ppb , NTA
۱	۱۳، ۱۶، ۱۴، ۹
۲	۳۸، ۳۷، ۳۸
۳	۲۵، ۲۹، ۲۳، ۲۹، ۲۶

- ۱۳-۴. تغییر رنگ یک شناساگر شیمیایی به یک اضافه تیتراسیون ۰.۳ mL نیاز دارد. اگر حجم تیتراکننده به صورت ارقام زیر باشد، درصد خطای نسبی را محاسبه کنید:

(الف) ۵۰.۰۰ mL *	(ج) ۲۵.۰ mL *
(ب) ۱۰.۰ mL	(د) ۴۰.۰ mL

- ۱۴-۴. اتلاف ۴ mg از Zn طی تجزیه برای آن عنصر روی می‌دهد. در صورتی که وزن Zn در نمونه برابر ارقام زیر باشد، درصد خطای نسبی مربوط به این اتلاف را محاسبه کنید:

(الف) ۴۰ mg *	(ج) ۴۰۰ mg *
(ب) ۱۷۵ mg	(د) ۶۰۰ mg *

مراجع

1. C. O. Willits and C. L. Ogg, *J. Assoc. Anal. Chem.*, **1949**, 32, 561.
2. L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, **1985**, 62, 693.
3. D. E. Jones, *J. Chem. Educ.*, **1971**, 49, 753.

ارزیابی داده‌های تجزیه

در فصل ۴ متذکر شدیم که داده‌های تجربی با اعتمادپذیری نامعلوم بی‌فایده‌اند. بنابراین، قسمتی حیاتی از انجام یک تجزیه، ارزیابی عدم قطعیت محتمل در نتایج است. همچنین متذکر شدیم که سه نوع خطای تجربی را می‌توان شناسایی کرد: خطای سیستماتیک، خطای تصادفی و خطای بزرگ. در این فصل چگونگی تشخیص این خطاها و چگونگی تعیین اثرهای آنها را بررسی می‌کنیم.

۵ الف. خطاهای سیستماتیک

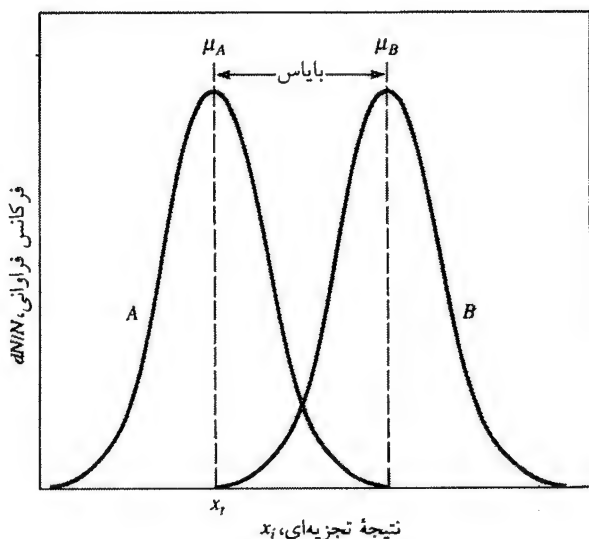
خطاهای سیستماتیک یا معین، مقداری معین، علتی تعیین کردنی دارند و بزرگی آنها برای اندازه‌گیریهای تکراری انجام‌شده با روش یکسان، برابر است. خطاهای سیستماتیک به بایاس در فن اندازه‌گیری منجر می‌شوند. بایاس با دو منحنی در شکل ۵-۱ نشان داده شده است، که توزیع فراوانی نتایج تکراری در تجزیه نمونه‌های یکسان را توسط دو روش که خطاهای تصادفی با اندازه یکسان دارند به نمایش می‌گذارند. روش A بایاس ندارد، بنابراین میانگین جمعیت μ_A مقدار واقعی x_t است. روش B بایاس یا خطای سیستماتیک دارد که با رابطه زیر داده می‌شود

$$\text{بایاس} = \mu_B - x_t = \mu_B - \mu_A \quad (۱-۵)$$

توجه کنید که بایاس بر تمام داده‌ها در یک مجموعه اثر یکسانی دارد و می‌تواند مثبت یا منفی باشد.

۵ الف - ۱. منابع خطای سیستماتیک

سه نوع خطای سیستماتیک وجود دارد: (۱) خطاهای دستگاهی توسط معایب موجود در



شکل ۵-۱. نشان دادن بایاس: $\mu_B - x_f = \text{بایاس}$

وسایل اندازه‌گیری و ناپایداریهای منابع توان آنها به وجود می‌آیند. (۲) خطاهای روش از رفتار فیزیکی یا شیمیایی ناپایدار سیستمهای تجزیه‌ای ناشی می‌شوند. (۳) خطاهای شخصی از بی‌دقتی، عدم توجه، یا محدودیتهای تجزیه‌گر حاصل می‌شوند.

خطاهای دستگاهی

تمام وسایل اندازه‌گیری منابع خطاهای سیستماتیک‌اند. مثلاً، پی‌پتها، بورتها و بالنهای حجم‌سنجی حجمهایی کمی متفاوت با حجمهای نشان داده‌شده توسط درجه‌بندیهای خود نگاه می‌دارند یا تحویل می‌دهند. این تفاوتها از کاربرد وسایل شیشه‌ای در دمایی که تفاوت قابل توجهی با دمای درجه‌بندی دارد، از واپیچشهای در دیواره‌های ظرف مربوط به گرمادادن هنگام خشک‌کردن، از خطاهای در درجه‌بندی اولیه، یا از آلایندگی‌های روی سطوح درونی ظرفها ناشی می‌شوند. درجه‌بندی اکثر خطاهای سیستماتیک از این نوع را حذف می‌کند.

وسایل الکترونیکی باعث خطاهای سیستماتیک دستگاهی می‌شوند. این عدم قطعیتها منابع زیادی دارند. مثلاً، همچنان‌که ولتاژ منبع توان باتری‌دار با کارکرد کاهش می‌یابد، خطاهایی به وجود می‌آید. خطاهایی از افزایش مقاومت در مدار، به علت اتصالات الکتریکی چرک، حاصل می‌شود. تغییرات دما باعث تغییر در مقاومت و منابع ولتاژ استاندارد می‌شود. جریانهای القاشده از خطوط منبع ۱۱۰ ولتی می‌توانند بر دستگاههای الکترونیکی تأثیر بگذارند. خطاهای حاصل از اینها و منابع دیگر آشکارپذیر و تصحیح‌پذیرند.

خطاهای روش

رفتارهای شیمیایی یا فیزیکی ناپایده‌آل واکنشگرها و واکنشهای به‌کار رفته در یک تجزیه اغلب باعث خطاهای روش می‌شوند. این گونه منابع ناپایده‌آل عبارت‌اند از کندی یا ناکاملی برخی از واکنشها، ناپایداری برخی از گونه‌ها، ناپایداری واکنشگرها، و وقوع محتمل واکنشهای جانبی که با فرایند اندازه‌گیری تداخل می‌کنند. مثلاً، یک خطای روش متداول در روشهای حجم سنجی از اضافی کوچک واکنشگر ناشی می‌شود که لازم است تا باعث شود شناساگر متحمل یک تغییر رنگ شود تا کامل شدن واکنش را علامت دهد. بنابراین، صحت چنین تجزیه‌ای به وسیله پدیده‌ای که انجام تیتراسیون را ممکن می‌سازد محدود می‌گردد.

مثال دیگری از خطای روش به وسیله داده‌ها در شکل‌های ۳-۴ ج و ۳-۴ د نشان داده شده است. نتایج به وسیله تجزیه‌گرهای ۳ و ۴ یک بایاس منفی نشان می‌دهند که می‌توان آنها را به ماهیت شیمیایی نمونه، نیکوتینیک اسید، نسبت داد. روش تجزیه‌ای به‌کار رفته شامل تجزیه نمونه‌های آلی در سولفوریک اسید داغ و غلیظ است که نیتروژن در نمونه را به آمونیوم سولفات تبدیل می‌کند. سپس مقدار آمونیاک در آمونیوم سولفات در مرحله اندازه‌گیری تعیین می‌شود. آزمایشها نشان داده‌اند که ترکیبات حاوی یک حلقه پیریدین مانند نیکوتینیک اسید (صفحه ۸۳) به وسیله سولفوریک اسید به‌طور ناکامل تجزیه می‌شوند، مگر اینکه احتیاطهای ویژه‌ای به‌عمل آید. بدون این احتیاطها، نتایج پایینی به دست می‌آید. احتمال دارد که خطاهای سیستماتیک منفی $(\bar{x}_p - x_p)$ و $(\bar{x}_f - x_f)$ در شکل ۳-۴ خطاهای سیستماتیک‌اند که می‌توان آنها را به ناکامل بودن تجزیه نمونه‌ها نسبت داد. آشکارسازی خطاهای ذاتی در یک روش مشکل است و بنابراین جدیدترین خطا در بین سه نوع خطای سیستماتیک هستند.

خطاهای شخصی

بسیاری از اندازه‌گیریها به قضاوت‌های شخصی نیاز دارند. مثلاً عبارت‌اند از تخمین موقعیت یک عقربه بین دو تقسیم مقیاس، رنگ یک محلول در نقطه هم‌ارزی تیتراسیون، یا سطح یک مایع نسبت به درجه‌بندی در یک بورت یا پی‌پت. قضاوت‌های از این نوع اغلب به خطاهای سیستماتیک ناچهارم منجر می‌شود. مثلاً، فردی ممکن است یک عقربه را همیشه زیاد بخواند، فرد دیگری در فعالسازی یک زمان‌گیر کند باشد و فرد سومی ممکن است به تغییر رنگها کمتر حساس باشد. تجزیه‌گری که به تغییر رنگها ناخساس است تمایل دارد در یک تجزیه حجم سنجی واکنشگر اضافی مصرف کند.

کوررنگی مثال خوبی از نقص است که خطاهای شخصی در تجزیه حجمی را تقویت می‌کند. یک متخصص شیمی تجزیه معروف کوررنگ از همسر خود خواست که برای کمک به وی جهت

آشکارسازی تغییرات رنگها در نقطه پایانی تیتراسیونها به آزمایشگاه بیاید.

یک منبع عمومی خطای شخصی تعصب است. اکثر ما هر چقدر صادق باشیم، تمایل طبیعی داریم تا اعداد یک مقیاس را در جهتی تخمین بزنیم که دقت مجموعه‌ای از نتایج را بهبود بخشد. یا ممکن است تصور پیش‌داورانه‌ای از مقدار واقعی برای اندازه‌گیری داشته باشیم. سپس ناخودآگاه باعث شویم تا نتایج نزدیک به این مقدار قرار گیرند. بایاس عدد منبع دیگری از خطای شخصی است که به مقدار قابل توجهی از فردی به فرد دیگر تغییر می‌کند. متداولترین بایاس عدد که با آن مواجه می‌شویم تخمین موقعیت یک عقربه روی یک مقیاس شامل ترجیح دادن برای ارقام ۰ و ۵ است. همچنین تعصب رایج این است که ارقام کوچک را در برابر ارقام بزرگ و اعداد زوج را در برابر اعداد فرد ترجیح دهیم.

اعداد رقمی روی pH سنجها، ترازوهای تجزیه‌ای و سایر دستگاههای الکترونیکی بایاس عدد را حذف می‌کند، زیرا هیچ قضاوتی در خواندن اعداد به کار نمی‌رود.

افرادی که اندازه‌گیریها را انجام می‌دهند برای حفظ درستی داده‌ها باید از بایاس شخصی بپرهیزد.

۵ الف - ۲. اثر خطاهای سیستماتیک بر نتایج تجزیه‌ای

خطاهای سیستماتیک می‌توانند ثابت یا متناسب باشند. بزرگی یک خطای ثابت مطلق به اندازه کمیت اندازه‌گیری شده بستگی ندارد. خطاهای متناسب مطلق، متناسب با اندازه نمونه برداشته شده برای تجزیه، افزایش یا کاهش می‌یابند.

خطاهای ثابت

خطاهای ثابت با کاهش اندازه کمیت اندازه‌گیری شده جدیتر می‌شوند. اثر اتلافهای انحلالپذیر بر نتایج یک تجزیه وزن‌سنجی این رفتار را به نمایش می‌گذارد.

مثال ۵-۱

فرض کنید که ۵۰ mg در نتیجه شستشوی یک رسوب با ۲۰۰ mL از مایع شستشو تلف می‌شود. در صورتی که وزن رسوب ۵۰۰ mg باشد، خطای نسبی مربوط به این اتلاف انحلالپذیری برابر است با

$$-0.1\% = -\left(\frac{50}{500}\right) \times 100\%$$

اتلاف این کمیت از ۵۰ mg رسوب به خطای نسبی ۱۰٪ - منجر می‌شود. بنابراین، خطای نسبی حاصل از یک خطای مطلق ثابت، با کوچکتر شدن کمیت مورد اندازه‌گیری، بزرگتر می‌شود.

اضافی واکنشگر لازم برای به وقوع پیوستن تغییر رنگ طی تیتراسیون مثال دیگری از خطای ثابت است. این حجم که معمولاً کوچک است، بدون توجه به کل حجم واکنشگر لازم برای تیتراسیون، ثابت باقی می‌ماند. مجدداً، خطای نسبی حاصل از این منبع، با کاهش کل حجم، جدیتر می‌شود. یک روش برای به حداقل رساندن اثر خطای ثابت این است که نمونه‌ای تا حد امکان بزرگ به کار ببریم.

خطاهای متناسب

یک علت متداول برای خطاهای متناسب وجود آلاینده‌های مزاحم در نمونه است. مثلاً، یک روش متداول به کار رفته برای تعیین مس مبتنی بر واکنش مس (II) با پتاسیم یدید برای تولید ید است. سپس مقدار ید اندازه‌گیری می‌شود و متناسب با مقدار مس است. در صورتی که آهن (III) نیز موجود باشد، ید را از پتاسیم یدید آزاد می‌کند. در صورتی که اقدامات لازم برای جلوگیری از این تداخل انجام نشود، نتایج زیادی برای درصد مس مشاهده می‌شود، زیرا ید تولیدشده معیاری از مس (II) و آهن (III) در نمونه است. اندازه این خطا به وسیله کسر آلودگی آهن که به اندازه نمونه برداشته شده بستگی دارد تثبیت می‌شود. مثلاً، در صورتی که اندازه نمونه دو برابر شود، مقدار ید آزادشده به وسیله هم مس و هم آهن آلاینده دو برابر خواهد شد. بنابراین، بزرگی درصد گزارش شده مس مستقل از اندازه نمونه است.

۵ الف - ۳. آشکارسازی خطاهای سیستماتیک شخصی و دستگاه

خطاهای سیستماتیک دستگاه را معمولاً می‌توان پیدا کرد و با درجه‌بندی تصحیح لازم انجام داد. درجه‌بندی متناوب دستگاه همیشه مطلوب است، زیرا جواب اکثر دستگاهها، در اثر فرسودگی، خوردگی یا دستکاری غلط، با زمان تغییر می‌کند.

اکثر خطاهای شخصی را می‌توان با دقت و تأدیب نفس به حداقل رساند. عادت خوبی است که قرائتهای دستگاه، اقلام دفترچه یادداشت و محاسبات را به طور سیستماتیک و ارسی کنیم. با انتخاب دقیق روش می‌توان معمولاً از خطاهایی که از نقص فیزیکی معلوم حاصل می‌شوند جلوگیری کرد.

۵ الف - ۴. آشکارسازی خطاهای سیستماتیک روش

آشکارسازی بایاس به‌ویژه در یک روش تجزیه‌ای مشکل است. می‌توان یک یا چند مرحله از مراحل زیر را برای تشخیص و تنظیم یک خطای سیستماتیک در یک تجزیه انجام داد.

تجزیه نمونه‌های استاندارد

بهترین راه برای تخمین بایاس یک روش تجزیه‌ای، تجزیه مواد مرجع استاندارد است، موادی که حاوی یک یا چند آنالیت با سطوح غلظتی معلوم‌اند. مواد مرجع استاندارد را می‌توان به چند طریق به دست آورد.

ماده مرجع استاندارد (SRM) حاوی یک یا چند گونه با غلظت معلوم است.

مواد استاندارد را گاهی می‌توان با سنتز تهیه کرد. در اینجا، مقادیر دقیقاً معلومی از اجزای خالص یک ماده برداشته و طوری مخلوط می‌شوند تا نمونه همگن تولید کنند که ترکیب آن از مقادیر برداشته شده معلوم باشد. ترکیب کلی یک ماده استاندارد سنتزی باید بسیار نزدیک به ترکیب نمونه مورد تجزیه باشد. باید دقت زیاد به عمل آید تا غلظت آنالیت به طور صحیح معلوم باشد. متأسفانه، سنتز چنین نمونه‌های استاندارد اغلب ناممکن یا به حدی مشکل و وقت‌گیر است که این روش غیر عملی است.

مواد مرجع استاندارد را می‌توان از تعدادی منابع دولتی یا صنعتی خریداری کرد. مثلاً، مؤسسه ملی استانداردها و فن‌آوری (NIST) (قبلاً اداره ملی استانداردها گفته می‌شد) بیش از ۹۰۰ ماده مرجع استاندارد، از جمله سنگها و کانیها، مخلوطهای گازی، شیشه‌ها، مخلوطهای هیدروکربن، بسپارها، گرد و غبارهای شهری، آب باران و رسوبات رودخانه را عرضه می‌کند [۱]. غلظت یک یا چند جزء در این مواد توسط یکی از سه روش زیر تعیین شده است: (۱) به وسیله تجزیه با استفاده از روش مرجعی که قبلاً معتبر شده است؛ (۲) به وسیله تجزیه با استفاده از دو یا چند روش اندازه‌گیری اعتمادپذیر و مستقل؛ یا (۳) به وسیله تجزیه با شبکه‌ای از آزمایشگاههای همیار که از نظر فنی درباره اجزای سازنده و ماده مورد آزمون کاملاً مطلع‌اند.

معمولاً چند منبع تجاری مواد تجزیه‌شده را برای آزمون روشها عرضه می‌کنند [۲].



مواد مرجع استاندارد از NIST

در استفاده از SRM ها اغلب مشکل است بایاس را از خطای تصادفی معمولی جدا کنیم.

یکی از مسائلی که در استفاده از مواد مرجع استاندارد برای تشخیص وجود یا عدم وجود بایاس با آن روبه‌رو می‌شویم این است که میانگین تجزیه تکرارها از استاندارد اغلب تا حدی با نتیجه نظری تفاوت دارد. بنابراین با این سؤال روبه‌رو هستیم که آیا این تفاوت مربوط به خطای تصادفی اندازه‌گیریهای ما، یا مربوط به بایاس در روش است. در بخش ۵ ب-۳، یک آزمون آماری نشان می‌دهیم که می‌توان برای کمک به قضاوت در جواب دادن به این سؤال به کار برد.

تجزیه مستقل

در صورتی که نمونه‌های استاندارد در دسترس نباشد، یک روش تجزیه‌ای مستقل و اعتمادپذیر را می‌توان به موازات روش مورد ارزیابی به کار گرفت. روش مستقل باید تا حد امکان با روش مورد مطالعه متفاوت باشد. این امر احتمال وجود عامل مشترکی در نمونه را که ممکن است اثر یکسانی بر هر دو روش داشته باشد، به حداقل می‌رساند. در اینجا مجدداً، یک آزمون آماری باید به کار بریم تا تعیین کنیم که آیا هر تفاوتی از خطاهای تصادفی در دو روش یا از بایاس در روش مورد بررسی ناشی می‌شود.

تعیین شاهد

تعیین شاهد برای آشکارسازی برخی از انواع خطاهای ثابت مفید است. در تعیین شاهد، یا شاهد، تمام مراحل تجزیه در غیاب نمونه انجام می‌شود. سپس نتایج حاصل از شاهد به عنوان تصحیحی برای اندازه‌گیریهای نمونه به کار گرفته می‌شوند. تعیین شاهد خطاهای مربوط به آلاینده‌های مزاحم از واکنشگرها و ظروف به کار رفته در تجزیه را آشکار می‌سازد.

محلول شاهد حاوی حلال و تمام واکنشگرهای در تجزیه، بجز نمونه است.

شاهد‌ها همچنین به تجزیه گر این امکان را می‌دهند تا داده‌های تیتراسیون برای حجم واکنشگر لازم را که باعث تغییر رنگ شناساگر در منطقه پایانی می‌شود، تصحیح کند.

تغییر در اندازه نمونه

مثال ۵-۱ نشان می‌دهد که اثر خطای ثابت با افزایش اندازه اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. بنابراین، خطاهای ثابت را اغلب می‌توان با تغییر اندازه نمونه آشکار ساخت.

۵. ب. کاربرد آمار در ارزیابی داده‌ها

آزمایشگرها برای بهتر کردن قضاوت‌های خود درباره کیفیت اندازه‌گیریهای تجربی از محاسبات آماری استفاده می‌کنند. متداولترین کاربردهای آماری در شیمی تجزیه عبارت‌اند از:

۱. تصمیم‌گیری درباره اینکه آیا یک مقدار دورافتاده در مجموعه‌ای از اندازه‌گیریهای تکراری نتیجه یک خطای بزرگ است و باید حذف شود یا اینکه قسمتی صحیح از جمعیت است که باید در محاسبه میانگین برای مجموعه نگه‌داشته شود.

۲. تعریف فاصله حول میانگین یک مجموعه که می‌توان انتظار داشت میانگین جمعیت را در درون آن با احتمال معینی پیدا کرد.

۳. تعیین تعداد اندازه‌گیریهای تکراری لازم برای اطمینان از اینکه یک میانگین تجربی در درون فاصله از پیش تعیین‌شده‌ای حول میانگین جمعیت (با احتمال معینی) قرار گیرد.

۴. برآورد احتمال اینکه (الف) یک میانگین تجربی و یک مقدار واقعی یا (ب) دو میانگین تجربی متفاوت‌اند، یعنی آیا تفاوت واقعی است یا به‌سادگی نتیجه خطای تصادفی است. این آزمون به‌ویژه در تعیین خطاهای سیستماتیک و تعیین اینکه آیا دو نمونه می‌توانند از منبع یکسانی آمده باشند مهم است.

۵. مورد عمل قراردادن داده‌های درجه‌بندی.

هر یک از این کاربردها را در بخشهای زیر بررسی می‌کنیم.

۵. ب - ۱. خطاهای بزرگ؛ رد کردن دورافتاده‌ها

هنگامی که مجموعه‌ای از داده‌ها حاوی نتیجه دورافتاده‌ای باشد که تفاوت آن با میانگین زیاد به نظر آید، باید تصمیم گرفت که آیا آن را نگه داشت یا رد کرد. انتخاب معیار برای رد یک نتیجه مشکوک خطرات خود را دارد. در صورتی که استاندارد سختی در نظر بگیریم که رد یک اندازه‌گیری مشکوک را مشکل سازد، خطر نگهداری نتایجی را می‌پذیریم که نادرست‌اند و اثر زیادی بر میانگین داده‌ها دارند. در صورتی که حدود ملایمی روی دقت بگذاریم و رد نتیجه‌ای را آسان سازیم، احتمالاً نتایجی را حذف می‌کنیم که در واقع به مجموعه تعلق دارند و بنابراین بایاسی در داده‌ها وارد می‌کنند. این واقعیت تأسفبار وجود دارد که هیچ قاعده کلی برای جواب به سؤال رد یا قبول وجود ندارد [۳].

آزمون Q

آزمون Q، یک آزمون آماری ساده است که کاربرد گسترده‌ای دارد [۴]. در این آزمون مقدار مطلق تفاوت d بین نتیجه مشکوک x_q و نزدیکترین همسایه آن x_n بر گستره w کل مجموعه تقسیم می‌شود تا کمیت Q_{exp} را به دست دهد:

$$Q_{\text{exp}} = \frac{d}{w} = \frac{|x_q - x_n|}{|x_1 - x_n|} \quad (2-5)$$

آزمون Q

به طوری که در زیر نشان داده شده است، داده‌ها را به ترتیب صعودی مرتب کنید تا دورافتاده و نزدیکترین همسایه آن را انتخاب کنید.

سپس این نسبت را با مقادیر رد Q_{crit} مشاهده شده در جدول ۱-۵ مقایسه کنید. در صورتی که Q_{exp} بزرگتر از Q_{crit} باشد، نتیجه مشکوک را می‌توان با درجه اطمینان نشان داده شده (شکل ۲-۵ را ببینید) رد کرد.

مثال ۲-۵

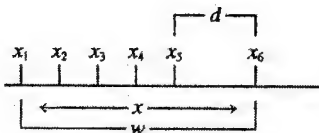
تجزیه یک نمونه کلسیت درصد CaO را برابر ۵۵٫۹۵، ۵۶٫۰۰، ۵۶٫۰۴، ۵۶٫۰۸ و ۵۶٫۲۳ به دست داد. آخرین مقدار غیرعادی به نظر می‌رسد؛ باید آن را نگه داریم یا رد کنیم؟ تفاوت بین ۵۶٫۲۳ و ۵۶٫۰۸ برابر ۰٫۱۵٪ است. گستره (۵۶٫۲۳ - ۵۵٫۹۵) برابر ۰٫۲۸٪ است. بنابراین،

$$Q_{\text{exp}} = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

برای پنج اندازه‌گیری، Q_{crit} در ۹۰٪ درجه اطمینان ۰٫۶۴ است. از آنجا که $0.54 < 0.64$ ، باید دورافتاده را نگه داریم.

سایر آزمونهای آماری

چند آزمون آماری به عنوان معیارهایی برای رد یا نگهداری دورافتاده‌ها ابداع شده است. در



$$d = x_6 - x_4$$

$$w = x_6 - x_1$$

$$Q_{\text{exp}} = d/w$$

اگر $Q_{\text{exp}} > Q_{\text{crit}}$ حذف کنید

شکل ۲-۵. آزمون Q برای دورافتاده‌ها

جدول ۱-۵ مقادیر بحرانی برای رد خارج قسمت Q^*

$Q_{crit} > Q_{exp}$ رد کنید)			
تعداد مشاهدات	اعتماد ۹۰٪	اعتماد ۹۵٪	اعتماد ۹۹٪
۳	۰٫۹۴۱	۰٫۹۷۰	۰٫۹۹۴
۴	۰٫۷۶۵	۰٫۸۲۹	۰٫۹۲۶
۵	۰٫۶۴۲	۰٫۷۱۰	۰٫۸۲۱
۶	۰٫۵۶۰	۰٫۶۲۵	۰٫۷۴۰
۷	۰٫۵۰۷	۰٫۵۶۸	۰٫۶۸۰
۸	۰٫۴۶۸	۰٫۵۲۶	۰٫۶۳۴
۹	۰٫۴۳۷	۰٫۴۹۳	۰٫۵۹۸
۱۰	۰٫۴۱۲	۰٫۴۶۶	۰٫۵۶۸

این‌گونه آزمون‌ها، مانند آزمون Q ، فرض بر این است که توزیع داده‌های جمعیت نرمال یا گوسی است. متأسفانه، این شرط را برای نمونه‌هایی که کمتر از حدود ۵۰ نتیجه دارند نمی‌توان ثابت یا رد کرد. در نتیجه، قواعد آماری که برای توزیع‌های نرمال داده‌ها کاملاً اعتمادپذیرند، هنگام اعمال در مورد نمونه‌های حاوی تنها چند داده، باید با احتیاط زیاد به کار گرفته شوند. جی. مندل در بحث مورد عمل قراردادن مجموعه کوچکی از داده‌ها، می‌نویسد «آنهايي که بر این باورند می‌توانند مشاهدات را با مجوز آماری توسط به کارگیری قواعد آماری برای رد دورافتاده‌ها حذف کنند، به سادگی خود را فریب می‌دهند» [۵]. بنابراین، هنگامی که با نمونه‌های کوچکی سروکار داریم، آزمونهای آماری برای رد دورافتاده‌ای باید تنها به عنوان کمک به قضاوت صحیح به کار گرفته شوند. کاربرد کورکورانه آزمونهای آماری برای نگهداری یا رد یک اندازه‌گیری مشکوک در مجموعه کوچکی از داده‌ها به احتمال زیاد اعتمادپذیری بیشتری از یک تصمیم دلخواه ندارند. کاربرد قضاوت خوب مبتنی بر تجربه زیاد با یک روش تجزیه‌ای معمولاً راه بهتری است. در خاتمه، تنها دلیل معتبر برای حذف نتیجه‌ای از یک مجموعه کوچک از داده‌ها دانستن این امر است که اشتباهی در فرایند اندازه‌گیری رخ داده است. بدون این آگاهی، عاقلانه است که در رد یک دورافتاده با احتیاط عمل کنیم.

هنگام رد داده‌ها به هر دلیلی با احتیاط عمل کنید.

پیشنهادات برای مورد عمل قراردادن دورافتاده‌ها

پیشنهادات برای مورد عمل قراردادن مجموعه کوچکی از نتایج حاوی مقداری مشکوک به صورت زیر است:

۱. تمام داده‌های در ارتباط با نتیجه دورافتاده‌ای را با دقت و ارسی مجدد کنید تا ببینید آیا خطای بزرگ می‌تواند بر مقدار آن اثر بگذارد. این پیشنهاد به یک دفترچه یادداشت آزمایشگاهی مناسب نگه داشته‌شده که حاوی نمادگذاریهای دقیق و تمام مشاهدات است (بخش ۲۸ ط را ببینید) نیاز دارد.
۲. در صورت امکان، وقتی را که می‌توانید نسبتاً از روش کار انتظار داشته باشید تا مطمئن شوید که نتیجه دورافتاده در واقع مشکوک است، تخمین بزنید.
۳. در صورتی که نمونه و وقت کافی دارید، تجزیه را تکرار کنید. توافق بین داده‌های به دست آمده جدید با داده‌های مجموعه اولیه که به نظر می‌رسد معتبر باشد، در تأیید رد دورافتاده‌ها کمک خواهد کرد. مضافاً، در صورتی که هنوز هم قرار است نگه‌داشته شود، نتیجه مشکوک اثر کوچکتری بر میانگین مجموعه بزرگتری از داده‌ها خواهد داشت.
۴. در صورتی که نتوانید داده‌های بیشتری جمع‌آوری کنید، آزمون Q را به کار برید تا ببینید آیا نتیجه مشکوک را براساس زمینه‌های آماری باید نگه‌داشت یا رد کرد.
۵. در صورتی که آزمون Q نگهداری را نشان دهد، به جای میانگین گزارش میانه را بررسی کنید. میانه از این رو حسن زیادی دارد که امکان ضمیمه کردن تمام داده‌های در یک مجموعه را بدون اثر زاید از یک مقدار دورافتاده میسر می‌سازد. علاوه براین، میانه یک مجموعه به طور نرمال توزیع‌شده حاوی سه اندازه‌گیری، در مقایسه با میانگین مجموعه بعد از اینکه مقدار دورافتاده حذف شده باشد، برآورد بهتری در مقدار صحیح در اختیار می‌گذارد.

۵ ب - ۲. خطاهای تصادفی؛ حدود اطمینان

مقدار دقیق میانگین μ برای جمعیتی از داده‌ها را هرگز نمی‌توان دقیقاً تعیین کرد، زیرا چنین تعیینی مستلزم آن است که تعدادی نامتناهی از اندازه‌گیریها انجام شود. با وجود این، نظریه آماری این اجازه را می‌دهد که حدودی حول یک میانگین تعیین‌شده تجربی مشخص سازیم که میانگین واقعی μ با درجه مشخصی از احتمال در درون آن قرار گیرد. این حدود را حدود اطمینان و فاصله‌ای را که تعیین می‌کنند فاصله اطمینان می‌نامند.

حدود اطمینان فاصله‌ای را حول \bar{x} که احتمالاً حاوی μ است، تعریف می‌کنند.

اندازه فاصله اطمینان که از انحراف استاندارد نمونه به دست می‌آید به این امر که با چه صحتی s را می‌دانیم بستگی دارد، یعنی فکر می‌کنیم چه اندازه انحراف استاندارد ما با انحراف استاندارد واقعی نزدیک است. در صورتی که دلیل داریم تصور کنیم که s تقریب خوبی از σ است، در این صورت فاصله اطمینان می‌تواند به مقدار قابل توجهی باریکتر از زمانی باشد که برآورد s براساس تنها دو یا سه تکرار استوار است.

فاصله اطمینان هنگامی که s تقریب خوبی از σ است

یک سری از پنج منحنی خطای نرمال در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. در هر منحنی، فراوانی نسبی به صورت تابعی از کمیت Z (معادله ۶-۴) که انحراف از میانگین برحسب واحد انحراف استاندارد جمعیت است، رسم شده است. ناحیه تیره در هر منحنی بین مقادیر $-Z$ و $+Z$ که در سمت چپ و راست منحنی نشان داده شده‌اند، قرار دارد. اعداد در درون ناحیه‌های تیره در صدای مساحت کل زیر منحنی‌اند که در این مقادیر Z ضمیمه شده‌اند. مثلاً، به طوری که در منحنی بالایی نشان داده شده است، 50% مساحت زیر هر منحنی گوسی بین -0.67σ و $+0.67\sigma$ قرار می‌گیرد. به ترتیب از بالا به پایین، مشاهده می‌کنیم که 80% مساحت کل بین -1.29σ و $+1.29\sigma$ و 90% بین -1.64σ و $+1.64\sigma$ قرار دارد. رابطه‌هایی این چنین اجازه می‌دهند تا گستره‌ای از مقادیر را حول یک اندازه‌گیری تعریف کنیم که میانگین واقعی محتملاً با احتمال معینی در درون آن قرار می‌گیرد، مشروط بر اینکه تخمین خوبی از σ در دست داشته باشیم. مثلاً، می‌توانیم فرض کنیم که 90 بار از 100 بار، میانگین واقعی، μ ، در درون $\pm 1.64\sigma$ از هر اندازه‌گیری تک که انجام می‌دهیم (شکل ۳-۵ را ببینید) قرار می‌گیرد. در اینجا، درجه اطمینان 90% و فاصله اطمینان $\pm 1.64\sigma = \pm Z\sigma$ است.

درجه اطمینان احتمال بیان‌شده به صورت درصد است.

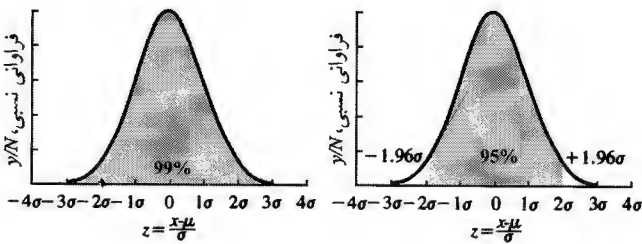
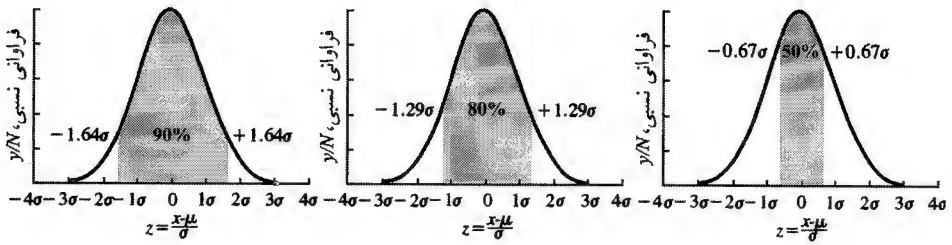
حدود اطمینان (CL) مقادیر بالا و پایین یک اندازه‌گیری‌اند که در فاصله اطمینان آن محدود می‌شوند.

با نوآرایی معادله ۶-۴ رابطه‌ای کلی برای حدود اطمینان (CL) یک اندازه‌گیری تک به دست می‌آوریم. (به خاطر داشته باشید که Z می‌تواند مقادیر مثبت یا منفی داشته باشد). بنابراین،

$$CL = x \pm Z\sigma \quad \text{برای } \mu \quad (3-5)$$

تعداد اندازه‌گیریهای میانگین گرفته‌شده	اندازه نسبی فاصله اطمینان
۱	۱.۰۰
۲	۰.۷۱
۳	۰.۵۸
۴	۰.۵۰
۵	۰.۴۵
۶	۰.۴۱
۱۰	۰.۳۲

درجه اطمینان



شکل ۳-۵. مساحت‌های زیر منحنی گوسی برای مقادیر مختلف z

برای میانگین N اندازه‌گیری، خطای استاندارد میانگین، σ / \sqrt{N} (معادله ۴-۹) به جای σ به کار گرفته می‌شود. یعنی،

$$\mu \text{ برای CL} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (۴-۵)$$

مقادیر z در درجه‌های اطمینان مختلف در جدول ۲-۵ آمده است.

جدول ۲-۵ درجه‌های اطمینان برای مقادیر مختلف z	
درجه‌های اطمینان، %	z
۵۰	۰٫۶۷
۶۸	۱٫۰۰
۸۰	۱٫۲۹
۹۰	۱٫۶۴
۹۵	۱٫۹۶
۹۶	۲٫۰۰
۹۹	۲٫۵۸
۹۹٫۷	۳٫۰۰
۹۹٫۹	۳٫۲۹

مثال ۳-۵

حدود اطمینان ۸۰٪ و ۹۵٪ را برای (الف) قلم اول (۱۸۰ ppm Hg) در مثال ۳-۴، و (ب) مقدار میانگین (۱۶۷ ppm Hg) برای نمونه ۱ در همین مثال محاسبه کنید. فرض کنید که در هر قسمت، $s \rightarrow \sigma = ۰٫۱۰$

(الف) با توجه به جدول ۲-۵ مشاهده می‌کنیم که z برابر است با ۱٫۲۹ و ۱٫۹۶ برای دو درجه اطمینان. با جایگزینی در معادله ۴-۵ داریم:

$$۸۰\% \text{ CL} = ۱۸۰ \pm \frac{۱٫۲۹ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۱}} = ۱۸۰ \pm ۰٫۱۳$$

$$۹۵\% \text{ CL} = ۱۸۰ \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۱}} = ۱۸۰ \pm ۰٫۲۰$$

با توجه به این محاسبات، نتیجه می‌گیریم که با شانس ۸۰٪ از ۱۰۰، μ ، میانگین جمعیت (و)، در غیاب خطای سیستماتیک، مقدار واقعی در فاصله بین ۱۶۷ و ۱۹۳ ppm Hg قرار می‌گیرد. مضافاً، ۹۵٪ شانس وجود دارد که در فاصله بین ۱۶۰ و ۲۰۰ ppm Hg قرار گیرد. (ب) برای سه اندازه‌گیری

$$۸۰\% \text{ CL} = ۱۶۷ \pm \frac{۱٫۲۹ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۳}} = ۱۶۷ \pm ۰٫۰۷$$

$$۹۵\% \text{ CL} = ۱۶۷ \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۳}} = ۱۶۷ \pm ۰٫۱۱$$

بنابراین، ۸۰ بار شانس در ۱۰۰ بار وجود دارد که میانگین جمعیت در فاصله از ۱۶۰ تا ۱۷۴ ppm Hg و ۹۵ بار شانس در ۱۰۰ بار که بین ۱۵۶ و ۱۷۸ ppm Hg قرار گیرد.

مثال ۴-۵

چند اندازه‌گیری تکراری از نمونه ۱ در مثال ۳-۴ لازم است تا فاصله اطمینان ۹۵٪ به ۱۷۴ ppm Hg ± ۰.۰۷ کاهش یابد؟

فاصله اطمینان (CI) با عبارت دوم در سمت راست معادله ۴-۵ داده شده است
($CI = \pm z \sigma / \sqrt{N}$). بنابراین

$$CI = \pm ۰.۰۷ = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm \frac{۱.۹۶ \times ۰.۱۰}{\sqrt{N}}$$

$$\sqrt{N} = \pm \frac{۱.۹۶ \times ۰.۱۰}{۰.۰۷} = \pm ۲.۸۰$$

$$N = (\pm ۲.۸)^2 = ۷.۸$$

نتیجه می‌گیریم که هشت اندازه‌گیری شانس کمی بهتر از ۹۵٪ را برای قرارگرفتن میانگین جمعیت در محدوده ۱۷۴ ppm ± ۰.۰۷ میانگین تجربی در اختیار می‌گذارد.

با توجه به معادله ۴-۵ درمی‌یابیم که فاصله اطمینان برای هر تجزیه را می‌توان با انجام چهار اندازه‌گیری نصف کرد. شش اندازه‌گیری فاصله را با ضربی از ۴ تنگتر خواهد کرد و الی آخر. به سرعت به نقطه‌ای از کاهش برگشتها در به دست آوردن داده‌های اضافی می‌رسیم. معمولاً از مزیت بهره نسبتاً بزرگ به دست آمده توسط دو تا چهار اندازه‌گیری بهره می‌گیریم ولی به ندرت زمان لازم برای افزایشهای بیشتر در اطمینان را در اختیار داریم.

لازم است در تمام اوقات به خاطر داشته باشیم که فاصله‌های اطمینان مبتنی بر معادله ۴-۵ تنها در غیاب بایاس و تنها هنگامی که بتوانیم فرض کنیم $s \cong \sigma$ اعمال پذیر است.

فاصله اطمینان هنگامی که σ نامعلوم است

اغلب با محدودیتهای زمانی یا مقدار نمونه در دسترس مواجه‌ایم که ما را از تخمین صحیح σ باز می‌دارند. در چنین مواردی، یک مجموعه تک از اندازه‌گیریهای تکراری باید نه تنها میانگین، بلکه تخمینی از دقت را نیز در اختیار بگذارد. به طوری که قبلاً نشان دادیم، s محاسبه شده از مجموعه کوچکی از داده‌ها ممکن است کاملاً نامطمئن باشد. بنابراین، حدود اطمینان، هنگامی که تخمین خوبی از σ در دسترس نباشد، اساساً بهتر است.

برای در نظر گرفتن تغییرپذیری s ، پارامتر آماری مهم t را باید به کار گیریم که دقیقاً مانند z تعریف می‌شود (معادله ۴-۶) به استثنای اینکه s جایگزین σ می‌شود:

$$t = \frac{x - \mu}{s} \quad (5-5)$$

مانند z در معادله ۴-۵، t به درجه اطمینان مورد نظر بستگی دارد. ولی t به تعداد درجات آزادی در محاسبه s نیز بستگی دارد. مقادیر t برای چند درجه آزادی در جدول ۳-۵ داده شده است. جدولهای مفصلتری در دستینه‌های آمار و ریاضی یافت می‌شود. توجه کنید همچنان که تعداد درجات آزادی به نامتناهی نزدیک می‌شود، $t \rightarrow z$.

حدود اطمینان برای میانگین \bar{x} از N اندازه‌گیری تکراری را می‌توان از t به وسیله معادله‌ای مشابه با معادله ۴-۵ به دست آورد:

$$\mu \text{ برای CL} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (6-5)$$

آمار t را اغلب دانشجویی می‌نامند. دانشجو نامی بود که دبلیو.اس. گوزت هنگام نوشتن مقاله کلاسیک روی t در مجله *Biometrika*, 1908, 6, 1 به کار برد. گوزت توسط کارخانه‌ای استخدام شد تا نتایج تعیین‌های محتوای الکل را در محصولات آنها به‌طور آماری تجزیه کند. در نتیجه این کار، وی عمل آماری مشهور فعلی مجموعه‌های کوچک داده‌ها را کشف کرد. برای جلوگیری از انشای اسرار بازرگانی استخدام‌کننده خود، گوزت مقاله را تحت نام دانشجو منتشر کرد.

به خاطر داشته باشید که تعداد درجات آزادی برابر با N نیست.

مثال ۵-۵

شیمیدانی داده‌های زیر را برای محتوای الکل نمونه‌ای از خون به دست آورد: درصد $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: ۰٫۰۸۴، ۰٫۰۸۹ و ۰٫۰۷۹. حدود اطمینان ۹۵٪ را برای میانگین با فرضهای زیر محاسبه کنید: (الف) هیچ دانش اضافی درباره دقت روش موجود نیست، و (ب) براساس تجربه قبلی، می‌دانیم که $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ۰٫۰۵٪ $\sigma \rightarrow s$.

$$\sum x_i = ۰٫۰۸۴ + ۰٫۰۸۹ + ۰٫۰۷۹ = ۰٫۲۵۲ \quad (\text{الف})$$

$$x \sum i^2 = ۰٫۰۰۷۰۵۶ + ۰٫۰۰۷۹۲۱ + ۰٫۰۰۶۲۴۱ = ۰٫۰۲۱۲۱۸$$

$$s = \sqrt{\frac{۰٫۰۲۱۲۱۸ - (۰٫۲۵۲)^2 / 3}{3 - 1}} = ۰٫۰۵\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

در اینجا، $\bar{x} = ۰٫۲۵۲ / 3 = ۰٫۰۸۴$. در جدول ۳-۵ نشان داده شده است که برای دو درجه آزادی و اطمینان ۹۵٪، $t = ۴٫۳۰$. بنابراین،

$$95\% \text{ CL} = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{4.30 \times 0.0050}{\sqrt{3}} = 0.084 \pm 0.012\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$95\% \text{ CL} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0.084 \pm \frac{1.96 \times 0.0050}{\sqrt{3}} = 0.084 \pm 0.006\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

توجه کنید که آگاهی مطمئنی از σ ، فاصله اطمینان را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد.

۵ ب - ۳. مقایسه میانگین با مقدار واقعی

به طوری که در بخش ۵ الف - ۴ مشاهده شد، بهترین راه برای آشکارسازی خطای سیستماتیک در یک روش تجزیه این است که ماده مرجع استاندارد را تجزیه و نتیجه را با مقدار پذیرفته شده برای غلظت مقایسه کنند. در صورتی که تفاوتی بین این دو مقدار وجود داشته باشد، باید تصمیم بگیریم که آیا نتایج از بایاس در روش یا از خطای تصادفی در روش است. آمار قضاوت‌های از این نوع را بهتر می‌کند.

آزمون‌های آماری شامل مقایسه دو داده همگن براساس فرضیه صفر استوارند که فرض می‌شود کمیت‌های مورد مقایسه یکسان‌اند. سپس احتمال تفاوت‌های مشاهده شده که به صورت نتیجه‌ای از خطای تصادفی ظاهر می‌شود، از نظریه آماری محاسبه می‌گردد. معمولاً، در صورتی که تفاوت مشاهده شده بزرگتر یا مساوی با تفاوتی باشد که ۵ بار در ۱۰۰ بار (درجه احتمال ۵٪) روی می‌دهد، فرضیه صفر مشکوک در نظر گرفته می‌شود و تفاوت بامعنی مورد قضاوت قرار می‌گیرد. سایر درجات احتمال، مانند ۱ در ۱۰۰ یا ۱۰ در ۱۰۰ را، بسته به قطعیت مورد نظر در قضاوت، نیز می‌توان پذیرفت.

در آمار، در فرضیه صفر فرض می‌شود که دو نتیجه مشاهده شده یکسان‌اند و هر تفاوت عددی بین آنها نتیجه خطای تصادفی است.

برای مقایسه نتایج از یک روش تجزیه‌ای با آنچه که تصور می‌شود مقدار واقعی باشد، تفاوت $\mu - \bar{x}$ محاسبه می‌کنیم، که در آن میانگین تجربی و μ میانگین جمعیت، یا مقدار واقعی است. سپس این تفاوت با تفاوتی که می‌تواند با خطای تصادفی به وجود آید، مقایسه می‌شود. در صورتی که تفاوت مشاهده شده کمتر از مقدار محاسبه شده برای یک درجه احتمال برگزیده باشد، فرضیه صفر را که \bar{x} و μ یکسان‌اند نمی‌توان رد کرد. یعنی، هیچ خطای سیستماتیک مهمی تأیید نشده است. با وجود این، شایان توجه است که این عبارت نمی‌گوید که خطای سیستماتیک وجود ندارد. این عبارت تنها می‌رساند در صورتی که بایاسی موجود باشد، به حدی کوچک است که نمی‌توان آن را در درجه اطمینان مورد نظر آشکارسازی کرد. در

صورتی که $\mu - \bar{x}$ به طور قابل توجهی بزرگتر از مقدار مورد انتظار یا بحرانی باشد، باید فرض کنیم که تفاوت واقعی است و روش از بایاس رنج می برد.

تنها راه برای تصمیم گیری آماری اینکه میانگین با مقدار واقعی تفاوت دارد این است که فرضیه صفر را با احتمال معینی رد کنیم.

مقدار بحرانی برای رد فرضیه صفر مبتنی بر آمار t تشریح شده در بخش قبلی است. برای به دست آوردن مقدار بحرانی مورد نظر، معادله ۶-۵ را به صورت زیر نوآرایی می کنیم

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{tS}{\sqrt{N}} \quad (۷-۵)$$

که در آن N تعداد اندازه گیریهای تکراری به کار رفته در آزمون است. در صورتی که تخمین خوبی از σ در دسترس باشد، معادله ۷-۵ را می توان با جایگزین کردن z به جای t ، و σ به جای S تعدیل کرد.

مثال ۶-۵

روش جدیدی برای تعیین سریع گوگرد در نفت بر روی نمونه ای معلوم از روش تهیه آن که حاوی S ۱۲۳٪ بود، مورد آزمون قرار گرفت. نتایج برای درصد گوگرد به صورت زیر بود:

۱۱۲، ۱۱۸، ۱۱۵، ۱۱۹ و ۱۱۹. آیا داده ها بایاسی را در روش نشان می دهند؟

$$\sum x_i = ۰.۱۱۲ + ۰.۱۱۸ + ۰.۱۱۵ + ۰.۱۱۹ = ۰.۴۶۴$$

$$\bar{x} = ۰.۴۶۴/۴ = ۰.۱۱۶\% S$$

$$\bar{x} - \mu = ۰.۱۱۶ - ۰.۱۲۳ = -۰.۰۰۷\% S$$

برای به دست آوردن S ، از معادله ۸-۴ استفاده می کنیم. بنابراین،

$$\sum x_i^2 = ۰.۰۱۲۵۴۴ + ۰.۰۱۳۹۲۴ + ۰.۰۱۳۲۵۵ + ۰.۰۱۴۱۶۱ = ۰.۰۵۳۸۵۴$$

$$s = \sqrt{\frac{۰.۰۵۳۸۵۴ - (۰.۴۶۴)^2/۴}{۴ - ۱}} = \sqrt{\frac{۰.۰۰۰۰۳۰}{۳}} = ۰.۰۰۳۲$$

با توجه به جدول ۳-۵، مشاهده می کنیم که در درجه اطمینان ۹۵٪، t مقداری برابر ۳.۱۸ برای سه درجه آزادی دارد. بنابراین،

$$\frac{ts}{\sqrt{4}} = \frac{318 \times 0.0032}{\sqrt{4}} = \pm 0.0051$$

می‌توان انتظار داشت یک میانگین تجربی با ± 0.0051 یا نه بیشتر از فراوانی ۵ بار در ۱۰۰ منحرف شود. بنابراین، اگر نتیجه بگیریم که $\mu - \bar{x} = 0.007$ تفاوت قابل توجهی است، و خطای سیستماتیک وجود دارد، به طور متوسط کمتر از ۵ مرتبه در ۱۰۰ در اشتباهیم.

چنانچه با استفاده از مقداری برای t در درجه اطمینان ۹۹٪ محاسبه مشابهی انجام دهیم، ts/\sqrt{N} مقداری برابر 0.093 خواهد داشت. بنابراین، اگر اصرار داشته باشیم که بیش از ۱ بار در ۱۰۰ بار در اشتباه نباشیم، باید نتیجه بگیریم که هیچ تفاوتی بین نتایجی که نشان داده شده است، وجود ندارد. توجه کنید که این بیان با اینکه بگوییم خطای سیستماتیکی وجود ندارد تفاوت دارد.

هنگامی که از این آزمونها استفاده می‌کنیم باید درجه اطمینان را ذکر کنیم.

جدول ۳-۵ مقادیر t برای درجه‌های مختلف اطمینان

درجه اطمینان					درجات آزادی
۹۹٫۸٪	۹۹٪	۹۵٪	۹۰٪	۸۰٪	
۳۱۸	۶۳٫۷	۱۲٫۷	۶٫۳۱	۳٫۰۸	۱
۲۲٫۳	۹٫۹۲	۴٫۳۰	۲٫۹۲	۱٫۸۹	۲
۱۰٫۲	۵٫۸۴	۳٫۱۸	۲٫۳۵	۱٫۶۴	۳
۷٫۱۷	۴٫۶۰	۲٫۷۸	۲٫۱۳	۱٫۵۳	۴
۵٫۸۹	۴٫۰۳	۲٫۵۷	۲٫۰۲	۱٫۴۸	۵
۵٫۲۱	۳٫۷۱	۲٫۴۵	۱٫۹۴	۱٫۴۴	۶
۴٫۷۸	۳٫۵۰	۲٫۳۶	۱٫۹۰	۱٫۴۲	۷
۴٫۵۰	۳٫۳۶	۲٫۳۱	۱٫۸۶	۱٫۴۰	۸
۴٫۳۰	۳٫۲۵	۲٫۲۶	۱٫۸۳	۱٫۳۸	۹
۴٫۱۴	۳٫۱۷	۲٫۲۳	۱٫۸۱	۱٫۳۷	۱۰
۳٫۷۳	۲٫۹۵	۲٫۱۳	۱٫۷۵	۱٫۳۴	۱۵
۳٫۵۵	۲٫۸۴	۲٫۰۹	۱٫۷۲	۱٫۳۲	۲۰
۳٫۳۸	۲٫۷۵	۲٫۰۴	۱٫۷۰	۱٫۳۱	۳۰
۳٫۲۳	۲٫۶۶	۲٫۰۰	۱٫۶۷	۱٫۳۰	۶۰
۳٫۰۹	۲٫۵۸	۱٫۹۶	۱٫۶۴	۱٫۲۹	∞

۵ ب - ۴. مقایسه دو میانگین تجربی

نتایج تجزیه‌های شیمیایی را اغلب برای تعیین اینکه آیا دو ماده یکسان‌اند به کار می‌گیرند. در اینجا، شیمیدان باید قضاوت کند که آیا تفاوت در میانگین دو مجموعه از تجزیه‌های یکسان واقعی است و گواه این است که نمونه‌ها متفاوت‌اند و یا اینکه تفاوت به سادگی نتیجه خطاهای تصادفی در دو مجموعه است. برای نشان دادن این امر، فرض می‌کنیم که N_1 تجزیه تکراری از ماده ۱، مقدار میانگینی برابر \bar{x}_1 و N_2 تجزیه از ماده ۲ به دست آمده با همان روش مقدار میانگینی برابر \bar{x}_2 به دست داده در صورتی که داده‌ها به طریق یکسانی جمع‌آوری شوند، معمولاً می‌توان فرض کرد که انحراف استاندارد دو مجموعه از اندازه‌گیریها یکی است و معادله ۷-۵ را تعدیل کرد تا این امر را در نظر گیرد که یک مجموعه از نتایج، به جای مقایسه با میانگین واقعی داده‌ها، μ ، با یک مجموعه دوم مقایسه شود.

در این مورد، مانند مورد قبل، از فرضیه صفر که نمونه‌ها یکسان‌اند و تفاوت مشاهده‌شده در نتایج ($\bar{x}_1 - \bar{x}_2$) نتیجه خطاهای نامعینی است، کمک می‌گیریم. برای آزمون این فرضیه به طریق آماری، تعدیلی از معادله ۷-۵ را به کار می‌گیریم که شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = t_{S \text{ ادغام شده}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (۸-۵)$$

که در آن ادغام شده S انحراف استاندارد ادغام شده نمونه است که در مثال ۴-۳ به دست آمد [۶]. مقادیر عددی برای عبارت سمت راست در معادله ۸-۵ با استفاده از t برای درجه اطمینان خاص مورد نظر محاسبه می‌شود. تعداد درجات آزادی برای به دست آوردن t در جدول ۳-۵ برابر $2 - N_1 - N_2$ است. در صورتی که تفاوت تجربی $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ کوچکتر از مقدار محاسبه شده باشد، فرضیه صفر رد نمی‌شود و تفاوت مهمی بین میانگینها تأیید نشده است. یک تفاوت تجربی بزرگتر از مقدار محاسبه شده از t نشان می‌دهد که تفاوت قابل توجهی بین میانگینها وجود دارد.

در صورتی که تخمین خوبی از σ در دسترس باشد، معادله ۸-۵ را می‌توان با وارد کردن z به جای t و σ به جای S تعدیل کرد.

مثال ۷-۵

دو بشکه شراب برای محتوای الکل آنها جهت تعیین اینکه آیا دو بشکه از منابع متفاوتی‌اند تجزیه شد. براساس شش تجزیه، مشخص شد که محتوای میانگین بشکه اول ۱۲٫۶۱٪ اتانول است. چهار تجزیه از بشکه دوم، میانگینی برابر ۱۲٫۵۳٪ الکل به دست داد. ده تجزیه با هم مقدار ادغام شده‌ای برای S برابر ۰٫۷۰٪ به دست دادند. آیا داده‌ها تفاوتی بین شرابها نشان می‌دهند؟

در اینجا معادله ۵-۸ را با استفاده از t برای هشت درجه آزادی (۲ - ۱۰) به کار می‌گیریم. در درجه اطمینان ۹۵٪،

$$\pm ts \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = \pm 2.31 \times 0.070 \sqrt{\frac{6 + 4}{6 \times 4}} = \pm 0.10\%$$

تفاوت مشاهده‌شده برابر است با

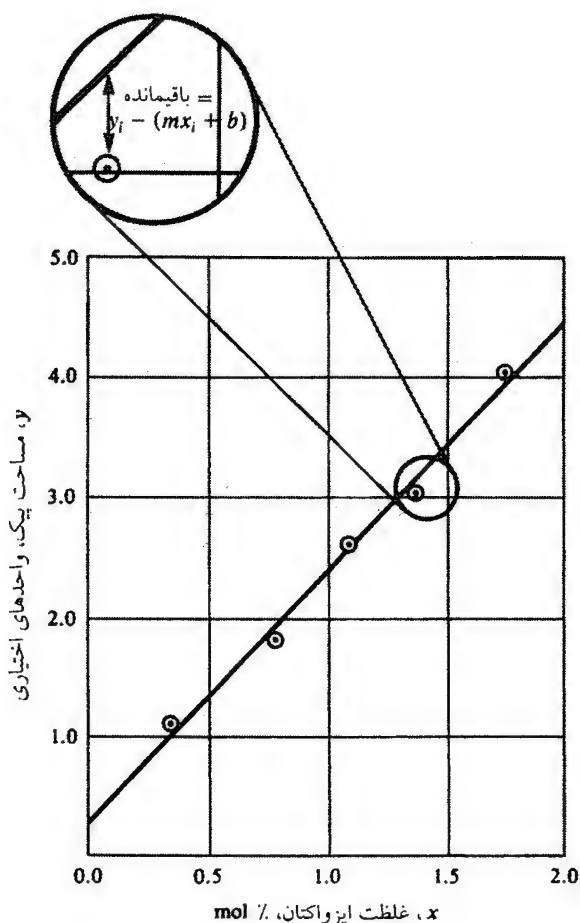
$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 12.61 - 12.53 = 0.08\%$$

هر پنج مرتبه در ۱۰۰، خطای تصادفی مسئول خطایی به بزرگی ۰.۱۰٪ خواهد بود. بنابراین، در درجه اطمینان ۹۵٪، تفاوتی در محتوای الکل شراب مشاهده نمی‌شود.

در مثال ۷-۵، تفاوت قابل توجهی بین دو شراب در درجه اطمینان ۹۵٪ آشکارسازی نشد. توجه کنید این بیان هم‌ارز با این نیست که بگوییم \bar{x}_1 برابر \bar{x}_2 است، و نه اینکه آزمونها تأیید می‌کنند که شرابها از منبع یکسانی می‌آیند. در واقع، ممکن است یک شراب قرمز و دیگری سفید باشد. برای مشخص کردن یک احتمال قابل قبول که دو شراب از منبع یکسانی اند مستلزم این است که آزمون گسترده‌ای از سایر مشخصات، مانند مزه، رنگ، بو و ضریب شکست و همچنین تارتریک اسید، شکر و محتوای عنصر کم مقدار به عمل آوریم. در صورتی که تفاوت‌های قابل توجهی توسط این آزمونها و سایر آزمونها آشکار نشود، در این صورت می‌توان قضاوت کرد که دو شراب منشأ مشترکی دارند. بنابراین، مشخص ساختن یک تفاوت قابل توجه توسط یک آزمون تک بسیار افشاگرانه‌تر از مشخص ساختن عدم وجود یک تفاوت است.

۵-ب. روش کمترین توانهای دوم برای به دست آوردن منحنیهای درجه‌بندی

بیشتر روشهای تجزیه‌ای براساس یک منحنی درجه‌بندی استوارند که در آن کمیت اندازه‌گیری شده y به صورت تابعی از غلظت معلوم x یک سری استاندارد رسم می‌شود. یک منحنی درجه‌بندی نوعی جهت استفاده برای تعیین ایزواکتان در نمونه‌های هیدروکربن در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. در اینجا، یک سری محلول حاوی غلظتهای معلومی از ایزواکتان با مخلوط کردن مقادیر دقیقاً معلومی از آنالیت و n -هگزان تهیه شد. سپس این مخلوطها از درون یک ستون کروماتوگرافی عبور داده و مساحت زیر پیک ایزواکتان ثبت شد. نموداری از داده‌های حاصل در شکل ۴-۵ نشان داده شده است. طبق معمول (و مورد انتظار)، نمودار نزدیک به خط مستقیم است. با وجود این، توجه کنید که به علت خطاهای تصادفی در فرایند اندازه‌گیری، تمام داده‌ها دقیقاً روی خط قرار نمی‌گیرند. بنابراین، باید کوشش کنیم تا «بهترین» خط مستقیم را از



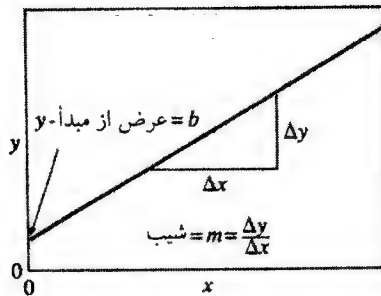
شکل ۴-۵. منحنی درجه بندی برای تعیین ایزواکتان در مخلوط هیدروکربن

نقاط به دست آوریم. یک فن آماری به نام روش کمترین توانهای دوم راهی را برای به دست آوردن یک معادله برای چنین خطی و برای مشخص ساختن عدم قطعیت های همراه با کاربرد بعدی آن در اختیار می گذارد.

در استفاده از روش کمترین توانهای دوم، فرض می کنیم که یک رابطه خطی بین مساحت پیکها (y) و غلظت آنالیت (x) وجود دارد که با رابطه زیر داده می شود،

$$y = mx + b$$

که در آن b عرض از مبدأ (مقدار y هنگامی که x صفر است) و m شیب خط است. همچنین فرض



شکل ۵-۵. شیب-عرض از مبدأ از یک خط مستقیم

می‌کنیم که هر انحراف نقاط منفرد از خط مستقیم از خطا در اندازه‌گیری حاصل می‌شود. یعنی، فرض می‌کنیم استانداردهای به حد کافی دقیقی تهیه کرده‌ایم که خطاهای تصادفی در فرایند تهیه، در مقایسه با خطاهای در فرایند اندازه‌گیری، ناچیزند. معمولاً می‌توان این فرض را تحقق بخشید. به طوری که در شکل ۴-۵ نشان داده شده است، انحراف عمودی هر نقطه از خط مستقیم را یک باقیمانده می‌نامند. خط تولیدشده توسط روش کمترین توانهای دوم خطی است که مجموع توانهای دوم باقیمانده‌ها را به حداقل می‌رساند. قبل از اینکه یک تجزیه کمترین توانهای دوم انجام دهید، باید همیشه داده‌ها را رسم کنید تا مطمئن شوید که رابطه‌ای خطی بین متغیرها وجود دارد و مطمئن شوید که هیچ خطای بزرگی در داده‌های درجه‌بندی موجود نیست.

در اینجا جزئیات درباره تولید یک خط کمترین توانهای دوم را ذکر نمی‌کنیم، زیرا ممکن است یک ماشین حساب دستی یا رایانه کوچکی در اختیار دارید که با فشاردادن چند کلید این محاسبه را انجام می‌دهد. برای افرادی که چنین وسیله‌ای در اختیار ندارند، روشی در پیوست ۶ برای تعیین خط مستقیم کمترین توانهای دوم و محاسبه انحراف استاندارد نتایج مبتنی بر منحنی درجه‌بندی حاصل آمده است. با وجود این، باید اضافه کنیم که باید همیشه داده‌های درجه‌بندی خود را رسم کنید تا مطمئن شوید که واقعاً خطی است و مطمئن شوید که هیچ دورافتاده‌ای در بین داده‌ها وجود ندارد تا باعث تحریف معادله به دست آمده شود.

۵. ج. سؤالات و مسائل

*۵-۱. سه نوع خطای سیستماتیک را نام ببرید.

۵-۲. چگونه خطاهای سیستماتیک روشی را آشکارسازی می‌کنید؟

*۵-۳. چه نوع خطاهای سیستماتیک با تغییر دادن اندازه نمونه آشکارسازی می‌شود؟

۴-۵. یک روش تجزیه وزنهایی برای طلا به دست می دهد که 3 mg کم اند. درصد خطای نسبی به وجود آمده توسط این عدم قطعیت را، در صورتی که وزن طلا در نمونه به صورت زیر باشد، محاسبه کنید:

(الف) 800 mg (ج) 100 mg *

(ب) 500 mg (د) 25 mg

۵-۵. در نظر است روش تشریح شده در مسئله ۴-۵ برای تجزیه کانیایی که عیار طلای آنها حدود 1.2% است، به کار گرفته شود. در صورتی که بخواهیم خطای نسبی حاصل از اتلاف 3 mg از مقادیر زیر تجاوز نکند، حداقل وزن برداشته شده چه باید باشد:

(الف) $2\% - 0$ ؟ (ج) $8\% - 0$ ؟*

(ب) $5\% - 0$ ؟ (د) $12\% - 1$ ؟

۶-۵*. حد اطمینان 95% را برای هر مجموعه از داده ها در مسئله ۴-۴ محاسبه کنید. این حدود اطمینان چه معنی می دهند؟

۷-۵. حد اطمینان 95% را برای هر مجموعه از داده ها در مسئله ۴-۴، در صورتی که $\sigma \rightarrow s$ و مقدار زیر را داشته باشد، محاسبه کنید:

(الف) مجموعه A، 20 (د) مجموعه D، 50 *

(ب) مجموعه B، 50 (ه) مجموعه E، 15 *

(ج) مجموعه C، 70 (و) مجموعه F، 15 *

۸-۵*. نتیجه آخر در هر مجموعه از داده ها در مسئله ۴-۴ می تواند یک دورافتاده باشد. با استفاده از آزمون Q (درجه اطمینان 95%) تعیین کنید که آیا بایاسی آماری برای رد کردن وجود دارد؟

۹-۵*. از یک روش جذب اتمی برای تعیین مقدار آهن موجود در روغن موتور جت مصرف شده، مشاهده شد که ادغام 30 تجزیه تکراری انحراف استاندارد برابر $24\text{ }\mu\text{g/mL}$ $\sigma \rightarrow s$ دارد. حدود اطمینان 80% و 95% را برای نتیجه، $185\text{ }\mu\text{gFe/mL}$ ، در صورتی که براساس (الف) یک تجزیه تک، (ب) میانگین دو تجزیه، (ج) میانگین چهار تجزیه استوار باشد، محاسبه کنید.

۱۰-۵. یک روش جذب اتمی برای تعیین مس در مواد سوختی یک انحراف استاندارد ادغام شده برابر با $32\text{ }\mu\text{gCu/mL}$ $\sigma \rightarrow s$ به دست داد. تجزیه یک روغن حاصل از یک موتور رفت و برگشتی هواپیما، محتوای مس را برابر $853\text{ }\mu\text{gCu/mL}$ نشان داد. حد اطمینان 90% و 99% را برای نتایج براساس (الف) یک تجزیه، (ب) میانگین ۴ تجزیه و (ج) میانگین ۱۶ تجزیه محاسبه کنید.

۱۱-۵*. چند اندازه گیری تکراری لازم است تا فاصله های اطمینان 95% و 99% برای تجزیه

تشریح شده در مسئله ۵-۹ به $1.5 \mu\text{gFe/mL} \pm$ کاهش داده شود؟

۱۲-۵. چند اندازه‌گیری تکراری لازم است تا فاصله‌های اطمینان ۹۵٪ و ۹۹٪ برای تجزیه تشریح شده در مسئله ۵-۱۰ به $2.0 \mu\text{gCu/mL} \pm$ کاهش یابد؟

*۱۳-۵. یک تجزیه حجم سنجی کلسیم روی نمونه‌های سه‌تایی سرم خون یک مریض که تصور می‌رود از وضعیت پاراتیروئید شدید رنج می‌برد، داده‌های زیر را به دست داد: میلی‌مول کلسیم بر میلی‌لیتر برابر ۳٫۱۵، ۳٫۲۵ و ۳٫۲۶. حد اطمینان ۹۵٪ برای میانگین داده‌ها با توجه به فرضهای زیر چیست:

(الف) هیچ اطلاع قبلی درباره دقت تجزیه نداریم؟

(ب) $s \rightarrow \sigma = 0.056 \text{ mmolCa/L}$ ؟

۱۴-۵. یک شیمیدان داده‌های زیر را برای درصد لیندان در تجزیه سه‌تایی یک داروی حشره‌کش به دست آورد: ۷٫۴۷، ۶٫۹۸ و ۷٫۲۷. حد اطمینان ۹۰٪ را برای میانگین سه داده براساس فرضهای زیر محاسبه کنید:

(الف) تنها اطلاعات درباره دقت روش، دقت برای سه داده است.

(ب) براساس تجربه طولانی با روش، تصور می‌رود که لیندان $s \rightarrow \sigma = 0.28\%$.

۱۵-۵. گزارش شده است که یک روش استاندارد برای تعیین تترااتیل سرب (TEL) در بنزین، انحراف استاندارد برابر 0.40 mL TEL به ازای هر گالن دارد. در صورتی که $s \rightarrow \sigma = 0.40$ ، چند تجزیه تکراری باید انجام شود تا میانگین برای تجزیه نمونه در محدوده‌های زیر قرار گیرد:

* (الف) $0.3 \text{ mL} \pm$ در گالن میانگین واقعی ۹۹٪ زمان؟

(ب) $0.3 \text{ mL} \pm$ در گالن میانگین واقعی ۹۵٪ زمان؟

(ج) $0.2 \text{ mL} \pm$ در گالن میانگین واقعی ۹۰٪ زمان؟

*۱۶-۵. آزمون Q را در مجموعه داده‌های زیر برای تعیین این امر به کار ببرید که آیا نتیجه دورافتاده در درجه اطمینان ۹۵٪ باید نگه داشته یا رد شود:

(الف) ۴۱٫۲۷، ۴۱٫۶۱، ۴۱٫۸۴، ۴۱٫۷۰

(ب) ۷٫۲۹۵، ۷٫۲۸۴، ۷٫۳۸۸، ۷٫۲۹۲

۱۷-۵. آزمون Q را در مجموعه داده‌های زیر برای تعیین این امر به کار ببرید که آیا نتیجه دورافتاده با درجه اطمینان ۹۵٪ باید نگه داشته یا رد شود:

(الف) ۸۴٫۷۰، ۸۴٫۶۲، ۸۵٫۱۰

(ب) ۸۴٫۷۰، ۸۴٫۶۲، ۸۵٫۱۰

۱۸-۵. غلظت یون سولفات در آب معدنی را می‌توان با اندازه‌گیری کدری که هنگام افزایش مقداری اضافی از BaCl_2 به مقدار معلومی از نمونه حاصل می‌شود، تعیین کرد.

کدري سنج، دستگاهی که برای این تجزیه به کار می‌رود، با یک سری از محلولهای استاندارد Na_2SO_4 درجه‌بندی شد. داده‌های زیر در درجه‌بندی به دست آمد:

قرائت کدري سنج، R	$\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$, c_x
۰٫۰۶	۰٫۰۰
۱٫۴۸	۵٫۰۰
۲٫۲۸	۱۰٫۰۰
۳٫۹۸	۱۵٫۰
۴٫۶۱	۲۰٫۰

فرض کنید که رابطه‌ای خطی بین قرائت دستگاه و غلظت وجود دارد.

(الف) معادله‌ی کمترین توانهای دوم را برای رابطه‌ی بین متغیرها به دست آورید.

(ب) غلظت سولفات را در نمونه‌ای که قرائت کدري سنج را برابر ۳٫۶۷ به دست

می‌دهد، محاسبه کنید. انحراف استاندارد مطلق نتیجه و ضریب تغییر را محاسبه کنید.

(ج) محاسبات را در (ب) با فرض اینکه ۳٫۶۷ میانگین شش قرائت کدري سنج است،

تکرار کنید.

۵-۱۹. داده‌های زیر در درجه‌بندی الکتروود کلسیم برای تعیین pCa به دست آمد. معلوم شده

است که رابطه‌ای خطی بین پتانسیل E و pCa وجود دارد.

E , mV	pCa
-۵۳٫۸	۵٫۰۰
-۲۷٫۷	۴٫۰۰
+۲٫۷	۳٫۰۰
+۳۱٫۹	۲٫۰۰
+۶۵٫۱	۱٫۰۰

(الف) رابطه‌ی کمترین توانهای دوم را برای بهترین خط مستقیم از درون نقاط به دست آورید.

(ب) pCa یک محلول سرم را که در آن پتانسیل الکتروود mV ۲۰٫۳ بود، محاسبه کنید.

در صورتی که نتیجه از یک اندازه‌گیری تک ولتاژ به دست آمده باشد، انحراف استاندارد

نسبی و مطلق را برای pCa محاسبه کنید.

(ج) در صورتی که قرائت میلی‌ولت در (ب) میانگین دو اندازه‌گیری تکراری باشد، انحراف استاندارد مطلق و نسبی را برای pCa محاسبه کنید. محاسبه را براساس میانگین هشت اندازه‌گیری تکرار کنید.

*۵-۲۰. اعداد زیر مساحت نسبی پیکها برای کرماتوگرام محلولهای استاندارد متیل وینیل کتون (MVK) است.

غلظت MVK، mmol/L	مساحت نسبی پیک
۰.۵۰۰	۳.۷۶
۱.۵۰	۹.۱۶
۲.۵۰	۱۵.۰۳
۳.۵۰	۲۰.۴۲
۴.۵۰	۲۵.۳۳
۵.۵۰	۳۱.۹۷

(الف) با فرض اینکه متغیرها رابطه‌ای خطی با یکدیگر دارند، رابطه‌ی کمترین توانهای دوم را به دست آورید.

(ب) یک نمونه‌ی حاوی MVK مساحت نسبی پیک برابر با ۶.۳ را به دست داد. غلظت MVK در نمونه را محاسبه کنید.

(ج) فرض کنید که نتیجه در (ب) نماینده‌ی یک اندازه‌گیری تک و همچنین میانگین چهار اندازه‌گیری است. انحرافات استاندارد نسبی و مطلق مربوط را محاسبه کنید.

(د) محاسبات در (ب) و (ج) را برای نمونه‌ای که مساحت پیک آن برابر با ۲۷.۵ است، تکرار کنید.

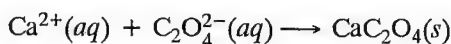
مراجع

1. *NIST Standard Reference Materials Catalog*, 1992–93 ed., NIST Special Publication 260. Washington, D.C.: Government Printing Office, 1992. For a description of the reference material programs of the NIST, see R. A. Alvarez, S. D. Rasberry, and F. A. Uriano, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1226A; and F. A. Uriano, *ASTM Standardization News*, **1979**, *7*, 8.
2. C. Veillon, *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 851A.
3. J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P.

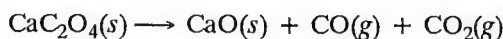
- J. Elving, Eds., Part I Vol. 1. pp. 282–89. New York: Wiley, 1978.
4. R. B. Dean and W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 636.
5. J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1. p. 282. New York: Wiley, 1978.
6. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., p. 50. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

روشهای وزن سنجی تجزیه

روشهای وزن سنجی که براساس اندازه گیری جرم استوارند بر دو نوع اند [۱]. در روشهای رسوبی، آنالیت به یک رسوب کم محلول تبدیل می شود. سپس این رسوب صاف می شود، با شستشو عاری از ناخالصی می گردد و با یک عمل گرمادادن مناسب به محصولی با ترکیب معلوم تبدیل می شود. آن گاه محصول وزن می شود. مثلاً، در یک روش رسوبگیری برای تعیین کلسیم در آبهای طبیعی پیشنهاد شده توسط انجمن رسمی شیمیدانان تجزیه، مقداری اضافی از اکسالیک اسید، $H_2C_2O_4$ ، به حجم کاملاً معلومی از نمونه اضافه می شود. افزایش آمونیاک باعث می شود اساساً تمام کلسیم در نمونه به صورت کلسیم اکسالات رسوب کند. واکنش چنین است:

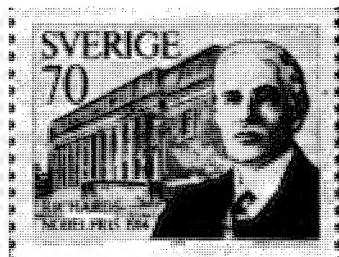


رسوب در یک بوته صافی توزین شده جمع آوری، خشک و در گرمای سرخ مشتعل می شود. این فرایند رسوب را به طور کمی به کلسیم اکسید تبدیل می کند. واکنش به صورت زیر است:

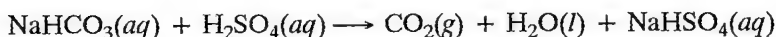


بوته و رسوب خنک، توزین و جرم کلسیم اکسید با تفاوت تعیین می شود. سپس محتوای کلسیم نمونه به صورتی که در مثال ۶-۱ نشان داده شده است، محاسبه می شود.

در روش تبخیر، آنالیت یا محصولات تجزیه آن در یک دمای مناسب تبخیر می شود. سپس محصول تبخیر جمع آوری و توزین می شود یا اینکه جرم محصول غیرمستقیم از اتلاف در جرم نمونه به دست می آید. مثالی از روش تبخیر وزن سنجی تعیین محتوای سدیم هیدروژن کربنات قرصهای ضداسید است. نمونه توزین شده ای از قرصهای کاملاً گرده شده با سولفوریک اسید رقیق مورد عمل قرار می گیرد تا سدیم هیدروژن کربنات را به کربن دیوکسید تبدیل کند:



تئودور دلبو. ریچاردز (۱۹۲۸ تا ۱۹۶۸) و دانشجویان کارشناسی ارشد وی در دانشگاه هاروارد بسیاری از فنون تجزیه‌های وزن‌سنجی شامل نقره و کلرید را ابداع یا اصلاح کردند. این فنون برای تعیین اوزان اتمی ۲۵ عنصر از طریق تهیه نمونه‌های خالص کلریدهای عناصر، تجزیه وزنهای معلومی از این ترکیبات، و تعیین محتوای کلرید آنها با روشهای وزن‌سنجی به کار گرفته شتوند. ریچاردز اولین شیمیدان آمریکایی بود که برای این کار جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۱۴ دریافت کرد.



به طوری که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است، این واکنش در بالنی انجام می‌شود که به یک لوله جذب توزین‌شده حاوی یک جاذب (بخش ۴-۶ را برای توصیفی از جاذب ببینید) متصل است که کربن دیوکسید را به طور گزینشی هنگام خارج شدن آن از محلول با گرمادادن جذب می‌کند. تفاوت در جرم لوله قبل و بعد از جذب برای محاسبه مقدار سدیم هیدروژن کربنات به کار گرفته می‌شود.

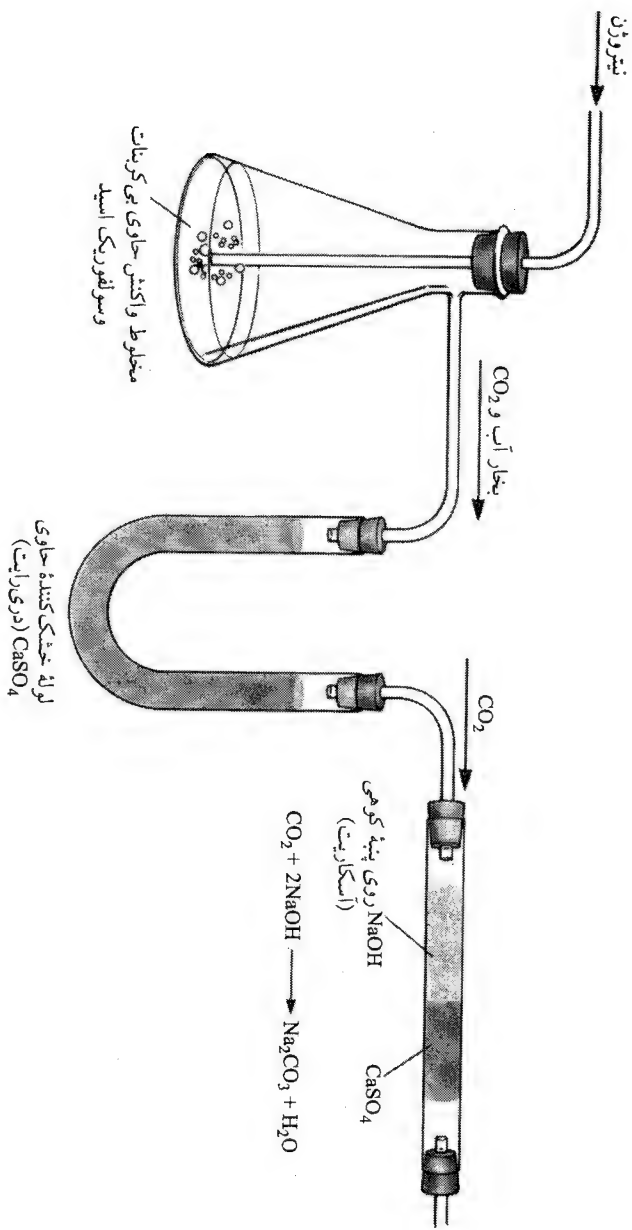
روشهای وزن‌سنجی تجزیه براساس اندازه‌گیریهای جرم با یک ترازوی تجزیه، دستگاهی که داده‌های بسیار صحیح و دقیق در اختیار می‌گذارد، استوارند. اگر یک تجزیه کلرید وزن‌سنجی در آزمایشگاه، انجام می‌دهید، ممکن است برخی از صحیحترین و دقیقترین اندازه‌گیریها را در عمر خود به عمل می‌آورید.

۶ الف. خواص رسوبها و واکنشگرهای رسوب‌دهنده

به طور ایده‌آل، عامل رسوب‌دهنده وزن‌سنجی باید به‌طور ویژه، یا در غیر این صورت، به طور گزینشی با آنالیت واکنش دهد. واکنشگرهای ویژه که نادرند، تنها با یک گونه شیمیایی تک واکنش می‌دهند. واکنشگرهای گزینشی که متداول‌ترند، با تنها تعداد محدودی از گونه‌ها واکنش می‌دهند. علاوه بر ویژگی و گزینش‌پذیری، واکنشگر رسوب‌دهنده ایده‌آل باید با آنالیت واکنش دهد تا محصولی را به دست دهد که خواص زیر را داشته باشد:

۱. به آسانی صاف شود و با شستشو عاری از آلاینده‌ها گردد.

۲. انحلالپذیری آن به حدی کم باشد که اتلاف قابل توجهی از آنالیت طی صاف کردن و شستشو روی ندهد.



شکل ۱-۶. دستگاه برای تعیین محتوای سدیم هیدروژن کربنات قرصهای ضد اسید با روش تیتر وزنسنجی

۳. نسبت به اجزای سازنده جو واکنش ناپذیر باشد.

۴. ترکیب معلومی بعد از خشک شدن یا در صورت لزوم اشتعال داشته باشد.

مثالی از واکنشگر گزینشی AgNO_3 است. تنها یونهای متداولی که از محلولهای اسیدی رسوب می کنند عبارت اند از Cl^- ، Br^- ، I^- و SCN^- . دی متیل گلی اکسیم که در بخش ۶-د-۳ بحث می شود، واکنشگر ویژه ای است که تنها Ni^{2+} را از محلولهای قلیایی رسوب می دهد.

تعداد بسیار کمی واکنشگر رسوبهایی تولید می کنند که تمامی این خواص مطلوب را داشته باشند.

متغیرهایی که بر انحلالپذیری مؤثرند (خاصیت دوم در این فهرست) در فصل ۷ بررسی می شوند. در این بخش روشهایی را برای به دست آوردن جامدات خالص به سهولت صاف شونده با ترکیب معلوم بررسی می کنیم.

اشتعال در این زمینه بدین معنی است که جامدی را در دمای زیاد گرما می دهیم تا ماده آلی را به H_2O و CO_2 تبدیل و آنالیت را به اکسید آن یا شکل دیگری که در گرما پایدار است تبدیل کند.

۶ الف - ۱. اندازه ذره و صاف شوندگی رسوبها [۲]

رسوبهای متشکل از ذرات بزرگ در کار وزن سنجی معمولاً مطلوب اند، زیرا ذرات بزرگ به سهولت صاف می شوند و با شستشو عاری از ناخالصی می گردند. علاوه بر این، چنین رسوبهایی معمولاً در مقایسه با ذرات بسیار ریز خالص ترند.

عواملی که اندازه ذره رسوبها را تعیین می کنند

اندازه ذره جامدات تشکیل شده با رسوبگیری بسیار متغیر است. در یک انتها تعلیقهای کلوییدی قرار دارند که ذرات ریز آنها را نمی توان با چشم غیر مسلح دید (قطر 10^{-7} تا 10^{-4} cm). ذرات کلوییدی تمایلی برای ته نشینی از محلول نشان نمی دهند، و به سهولت صاف نمی شوند. در انتهای دیگر ذراتی قرار دارند که ابعاد آنها در حدود یکدهم میلی متر یا بزرگتر است. پاشیدگی چنین ذراتی در فاز مایع را تعلیق بلوری می نامند. ذرات تعلیق بلوری تمایل دارد تا خود به خود ته نشین شود و به سهولت صاف می گردد.

دانشور تشکیل رسوبها را برای سالهای متمادی مطالعه کرده است، ولی مکانیسم فرایند هنوز کاملاً درک نشده است. مع ذلک، مسلم است که اندازه ذره یک رسوب تحت تأثیر متغیرهای تجربی مانند انحلالپذیری رسوب، دما، غلظت واکنش دهنده ها و سرعتی که در آن

واکنش‌دهنده‌ها مخلوط می‌شوند، قرار دارد. اثر نهایی این متغیرها را می‌توان حداقل به طور کیفی با فرض اینکه اندازه ذره به یک خاصیت تک سیستم به نام ابرسیرشدگی نسبی ارتباط دارد، در نظر گرفت؛ یعنی

$$(۱-۶) \quad \frac{Q - S}{S} = \text{ابرسیرشدگی نسبی}$$

در این رابطه Q غلظت حل شده در هر لحظه و S انحلالپذیری تعادلی آن است.

در نور پخشیده، تعلیق کلوییدی ممکن است کاملاً زلال باشد و به نظر برسد که حاوی هیچ جامدی نیست. به هر حال، وجود فاز دوم را می‌توان با تاباندن باریکه‌ای از نور چراغ قوه به درون محلول آشکارسازی کرد (صفحه رنگی شماره ۶ را ببینید). از آنجا که ذرات با ابعاد کلوییدی تابش مرئی را پراکنده می‌کنند، مسیر باریکه از درون محلول را می‌توان با چشم دید. این پدیده را اثر تندال می‌نامند.

ذرات تعلیق کلوییدی به سهولت صاف نمی‌شوند. برای به دام انداختن این ذرات، اندازه منفذ محیط صافی باید بسیار کوچک باشد که صاف‌کردنها بسیار طولانی می‌شود. مع‌ذالک، با عمل مناسب، می‌توان ذرات کلوییدی منفرد را به هم چسباند تا جرم قابل صاف‌کردنی به دست آید.

معادله ۱-۶ به نام معادله وان‌ویمارن، نام دانشوری که آنرا در سال ۱۹۲۵ پیشنهاد کرد، معروف است.

برای افزایش اندازه ذره یک رسوب، ابرسیرشدگی را طی تشکیل رسوب به حداقل برسانید.

واکنشهای رسوبی معمولاً به حدی‌کنند که حتی اگر یک واکنشگر رسوب‌دهنده قطره‌قطره به محلولی از آنالیت اضافه شود، تا حدی ابرسیرشدگی محتمل است. گواه تجربی نشان می‌دهد که اندازه ذره یک رسوب به طور معکوس با میانگین ابرسیرشدگی نسبی طی زمان افزایش واکنشگر تغییر می‌کند. لذا، هنگامی که $(Q - S) / S$ بزرگ باشد، رسوب تمایل به کلوییدی شدن دارد؛ هنگامی که $(Q - S) / S$ کوچک باشد، جامد بلوری محتمل‌تر است.

مکانیسم تشکیل رسوب

اثر ابرسیرشدگی نسبی بر اندازه ذره را می‌توان در صورتی که فرض کنیم رسوبها با دو مسیر متفاوت تشکیل می‌شود شرح دهیم: با هسته‌زایی و با نمو ذره.

اندازه ذره یک رسوب تازه تشکیل شده توسط اینکه کدام یک از این دو برتری دارد تعیین می شود.

هسته زایی فرایندی است که در آن یک تعداد حداقل از اتمها، یونها یا مولکولها با هم جمع می شوند تا یک ذره جامد پایدار را به دست دهند.

در هسته زایی، چند یون، اتم یا مولکول (احتمالاً حدود چهار یا پنج) با یکدیگر جمع می شوند تا ذرات جامد پایدار را تشکیل دهند. اغلب این هسته ها روی سطح آلاینده های جامد معلق مانند ذرات گرد و غبار تشکیل می شوند. سپس رسوب دادن بیشتر شامل رقابتی بین هسته زایی اضافی و نمو روی هسته های موجود است (نمو ذره)؛ در صورتی که نمو غالب باشد، تعداد کمتری از ذرات بزرگتر تولید می شود.

رسوبها توسط هسته زایی و نمو ذره تشکیل می شوند. در صورتی که هسته زایی غالب باشد، تعداد بیشتری از ذرات بسیار ریز حاصل می شود؛ اگر نمو غالب باشد، تعداد کمتری از ذرات بزرگتر به دست می آید.

تصور می رود که سرعت هسته زایی با افزایش ابرسیرشدگی نسبی بسیار زیاد شود. در مقابل، سرعت نمو ذره تنها افزایش متوسطی با ابرسیرشدگی نسبی زیاد دارد. لذا، هنگام تشکیل یک رسوب در ابرسیرشدگی نسبی بالا، هسته زایی مکانیسم عمده رسوبگیری است و تعداد زیادی از ذرات کوچک تشکیل می شود. از طرف دیگر، در ابرسیرشدگی نسبی پایین، سرعت نمو ذره پیشی می گیرد و ته نشینی جامد روی ذرات موجود تحقق می یابد تا از هسته زایی بیشتر جلوگیری کند؛ نتیجه این امر تعلیق بلوری است.

کنترل تجربی اندازه ذره

متغیرهای تجربی که ابرسیرشدگی را به حداقل می رسانند و لذا به ذرات بلوری منجر می شوند عبارت اند از دماهای بالا تا انحلال پذیری رسوب را افزایش دهند (K در معادله ۶-۱)، محلولهای رقیق (تا Q را به حداقل برسانند) و افزایش کنند عامل رسوب دهنده با هم زدن خوب. دو عامل آخری همچنین غلظت حل شده (Q) را در هر لحظه معین به حداقل می رسانند.

ذرات بزرگتر را همچنین می توان با کنترل pH به دست آورد، مشروط بر اینکه انحلال پذیری رسوب به pH وابسته باشد. مثلاً، بلورهای بزرگ به سهولت صاف شونده کلسیم اکسالات با تشکیل توده رسوب در یک محیط اسیدی متوسط که در آن نمک تا حدی حل می شود، به دست

می آید. سپس رسوبگیری با افزایش کند آمونیاک آبی تا کاهش قدرت اسیدی به حدی که در آن اساساً تمام کلسیم اکسالات رسوب کند، کامل می شود. رسوب اضافی تولید شده طی این مرحله روی ذرات جامد تولید شده در مرحله اول تشکیل می شود.

متأسفانه، بسیاری از رسوبات نمی توانند تحت شرایط عملی آزمایشگاه به صورت بلور تشکیل شوند. معمولاً چنانچه یک رسوب چنان انحلالپذیری پایینی داشته باشد که K_{sp} در معادله ۱-۶ در مقایسه با Q همیشه ناچیز باقی بماند، با رسوب کلوییدی سر و کار خواهیم داشت. لذا ابرسیرشدگی نسبی طی تشکیل رسوب بسیار زیاد باقی می ماند و یک تعلیق کلوییدی حاصل می شود. مثلاً، تحت شرایط عملی برای یک تجزیه، اکسیدهای آبدار آهن (III)، آلومینیم و کروم (III) و سولفیدهای اکثر یونهای فلزی سنگین به علت انحلالپذیری بسیار کم آنها، تنها به صورت کلویید تشکیل می شوند.^۱

رسوبهایی که انحلالپذیری پایینی دارند، مانند بسیاری از سولفیدها و اکسیدهای آبدار، معمولاً به صورت کلویید تشکیل می شوند.

۶ الف - ۲. رسوبهای کلوییدی

تعلیقهای کلوییدی اغلب برای مدتهای طولانی پایدارند و نمی توان آنها را مستقیماً برای تجزیه وزن سنجی به کار برد، زیرا ذرات آنها به حدی کوچک است که به سهولت صاف نمی شوند. خوشبختانه، پایداری اکثر تعلیقهای از این نوع را می توان با گرم کردن، هم زدن و افزایش یک الکترولیت کاهش داد. این اعمال باعث می شوند تا ذرات کلوییدی منفرد با یکدیگر جمع شوند و یک توده بی ریخت به دست دهند که از محلول ته نشین شود و صاف شدنی باشد. فرایند تبدیل یک تعلیق کلوییدی به یک رسوب صاف شدنی را لخته شدن یا کلوخه شدن می نامند.

لخته شدن کلوییدها

تعلیقهای کلوییدی به این دلیل پایدارند که ذرات آنها تماماً بار مثبت یا تماماً بار منفی دارند و لذا یکدیگر را دفع می کنند. این بار از کاتیونها یا آنیونهایی که به سطح ذرات پیوند شده اند حاصل می شود. فرایندی که توسط آن یونها روی سطح یک کلویید نگه داشته می شوند جذب سطحی نام دارد. با مشاهده مهاجرت ذرات کلوییدی هنگام قرارگرفتن در یک میدان الکتریکی، به سهولت می توان نشان داد که این ذرات بار دارند.

۱. نقره کلویید نشان می دهد که مفهوم ابرسیرشدگی نسبی ناکامل است. این ترکیب معمولاً به صورت کلویید تشکیل می شود، ولی انحلالپذیری مولی آن تفاوت چندانی با ترکیبات دیگر مانند BaSO_4 ندارد که معمولاً به صورت بلور تشکیل می شود.

جذب سطحی فرایندی است که در آن یک جسم (گاز، مایع یا جامد) روی سطح یک رسوب نگه داشته می شود. در مقابل، جذب شامل نگهداری جسم در درون منافذ یک جامد است.

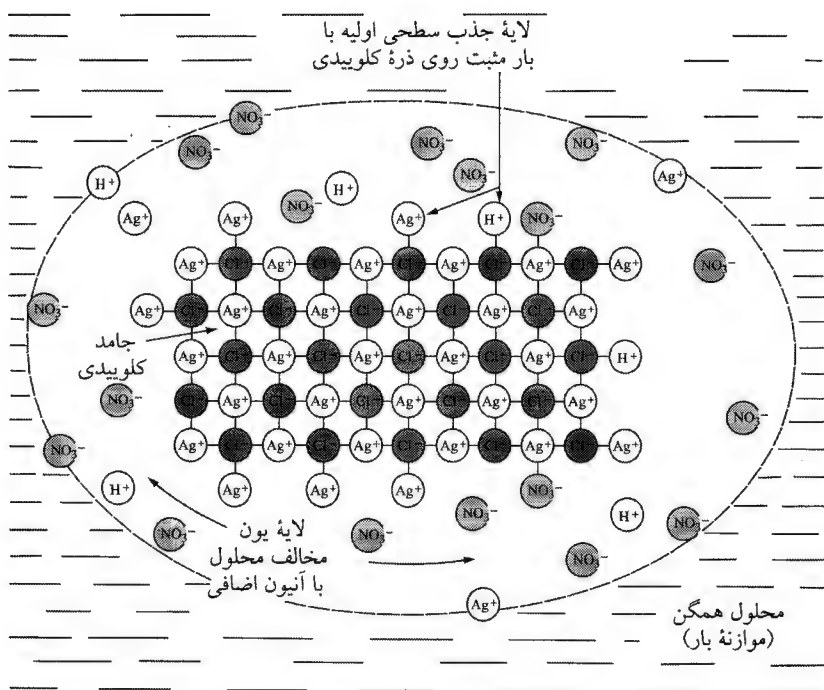
تمایل یونها به جذب سطحی شدن روی سطح جامد یونی به نیروهای پیوندی نرمال منجر می شود که مسئول نمو بلورند. مثلاً، یک یون نقره در سطح یک ذره نقره کلرید، به علت موقعیت سطح خود، یک ظرفیت راضی نشده برای آنیونها دارد. یونهای منفی با همان نیروهایی که یونهای کلرید را در شبکه نقره کلرید نگه می دارند، به این مکان جذب می شوند. یونهای کلرید در سطح جامد، جذب مشابهی را برای کاتیونهای حل شده در حلال اعمال می کنند.

نوع و تعداد یونهای نگه داشته شده روی سطح یک ذره کلویید، به طریق پیچیده ای، به چند متغیر بستگی دارد. به هر حال، برای یک تعلیق تولید شده طی یک تجزیه وزن سنجی، گونه جذب سطحی شده و بار روی ذرات به سهولت قابل پیش بینی است، زیرا یونهای شبکه معمولاً قویتر از هر یون دیگری نگه داشته می شوند. مثلاً، هنگامی که ابتدا سدیم کلرید به محلول حاوی نقره نیترات اضافه می شود، به طوری که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است، ذرات کلوییدی نقره کلرید تشکیل شده بار مثبت دارند. این بار به جذب سطحی تعدادی از یونهای اضافی نقره در محیط مربوط است. مع ذلک، هنگامی که سدیم کلرید کافی اضافه شود تا یونهای کلرید اضافی در محلول به وجود آیند، بار روی ذرات منفی می شود. در حال حاضر، گونه جذب سطحی شده عمدتاً یون کلرید است. هنگامی که هیچ یون اضافی در مایع بالای رسوب موجود نباشد، بار سطحی حداقل است.

بار روی ذره کلوییدی تشکیل شده در یک تجزیه وزن سنجی توسط بار یون شبکه ای که هنگام کامل شدن رسوبگیری به مقدار اضافی موجود است، تعیین می شود.

میزان جذب سطحی و لذا بار روی یک ذره معین، با افزایش غلظت یون شبکه زیاد می شود. به هر حال، در نهایت سطح ذرات با یونهای جذب سطحی شده پوشانده و بنابراین بار ثابت و مستقل از غلظت می شود.

یک ذره نقره کلرید کلوییدی در محلول حاوی مقداری اضافی از نقره نیترات در شکل ۶-۲ نشان داده شده است. لایه جذب سطحی اولیه که مستقیماً به سطح جامد متصل است، متشکل از عمدتاً یونهای نقره جذب سطحی شده است. لایه ای از محلول که حول ذره باردار قرار دارد، لایه یونی مخالف نامیده می شود که حاوی مقداری اضافی از یونهای منفی (عمدتاً نیترات) است. یونهای نقره جذب سطحی شده اولیه و لایه یونی مخالف منفی یک لایه مضاعف الکتریکی تشکیل می دهند که با جلوگیری از نزدیک شدن کافی ذرات منفرد به یکدیگر برای کلوخه شدن، تعلیق کلوییدی را پایدار می سازد.

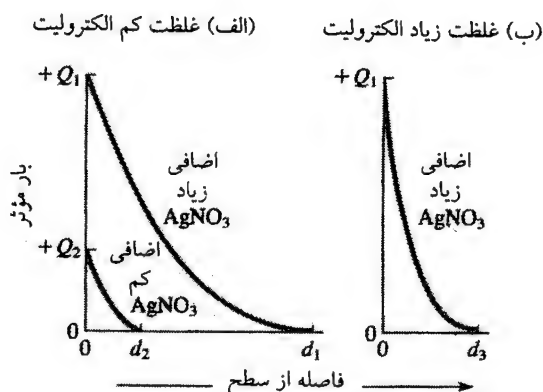


شکل ۲-۶. یک تعلیقی کلوییدی ذره نقره کلرید در یک محلول نقره نیترات

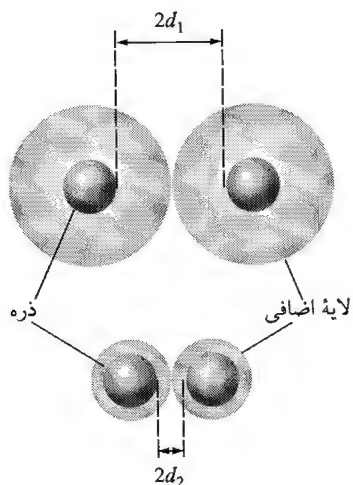
لایه مضاعف الکتریکی یک کلویید متشکل از یک لایه بار جذب سطحی شده روی سطح ذرات و یک لایه با بار مخالف خالص در محلول حول ذرات است.

بار مؤثر روی دو ذره نقره کلرید در شکل ۳-۶ الف نشان داده شده است. منحنی بالایی برای یک ذره در محلولی است که حاوی مقدار اضافی بزرگ مناسبی از نقره نیترات است، در حالی که منحنی پایینی ذره‌ای را در محلولی ترسیم می‌سازد که محتوای نقره نیترات بسیار کمتری است. بار مؤثر را می‌توان به صورت معیاری از نیروی دافعه‌ای در نظر گرفت که ذره روی ذرات همانند در محلول اعمال می‌کند. توجه کنید که بار مؤثر به سرعت با افزایش فاصله از سطح تنزل می‌کند و در نقاط d_1 یا d_2 به صفر می‌رسد. این کاهش در بار مؤثر (در هر دو مورد مثبت) توسط بار منفی از یونهای مخالف اضافی در لایه مضاعف حول هر ذره به وجود می‌آید. در نقاط d_1 و d_2 ، تعداد یونهای مخالف در لایه‌ها تقریباً برابر با تعداد یونهای جذب سطحی شده اولیه روی سطح ذرات است، لذا بار مؤثر هر ذره در این نقطه صفر می‌شود.

شمای بالایی در شکل ۴-۶ دو ذره نقره کلرید و لایه‌های یون مخالف آنها را همچنان که در



شکل ۳-۶. اثر AgNO_3 و غلظت الکترولیت بر ضخامت لایه مضاعف حول یک ذره AgCl کلوییدی در محلول حاوی مقداری اضافی از AgNO_3



شکل ۴-۶. لایه مضاعف الکتریکی یک کلویید متشکل است از یک لایه بار جذب سطحی شده روی سطح ذرات و یک لایه با بار مخالف در محلول حول ذرات.

نقره نیترات غلیظ تحت بررسی به یکدیگر نزدیک می‌شوند، به نمایش می‌گذارد. توجه کنید که بار مؤثر روی ذرات از نزدیک شدن آنها به یکدیگر نزدیکتر از حدود $2d_1$ جلوگیری می‌کند، فاصله‌ای که برای انجام لخته شدن بسیار بزرگ است. به طوری که در قسمت پایین شکل ۴-۶ نشان داده شده است، در محلول نقره نیترات رقیقتر، دو ذره می‌توانند در محدوده $2d_2$ به یکدیگر نزدیک شوند. در نهایت، همچنان که غلظت نقره نیترات کاهش می‌یابد، فاصله بین دو ذره به حدی کم می‌شود که نیروهای لخته شدن غالب می‌شوند و یک رسوب لخته‌ای شروع به ظاهر شدن می‌کند.

تعلیقهای کلوییدی را اغلب می توان با گرمادادن، با هم زدن و افزایش یک الکترولیت لخته ای کرد.

لخته شدن یک تعلیق کلوییدی را اغلب می توان با گرمادادن برای مدتی کوتاه، به ویژه اگر با هم زدن همراه باشد، انجام داد. گرمادادن تعداد یونهای جذب سطحی شده و لذا ضخامت d_i لایه مضاعف را کاهش می دهد. ذرات همچنین ممکن است در دمای بالا به حدی انرژی جنبشی کسب کنند که بر سد اعمال شده توسط دفع الکتروستاتیکی لایه های مضاعف ذرات برای نزدیک شدن غلبه نمایند.

یک طریق حتی مؤثرتر برای لخته شدن یک کلویید این است که غلظت الکترولیت محلول افزایش یابد. در صورتی که یک ترکیب یونی مناسب به تعلیق افزوده شود، غلظت یونهای مخالف در مجاورت هر ذره افزایش می یابد. در نتیجه، حجم محلولی که حاوی یونهای مخالف کافی برای توازن بار لایه جذب سطحی اولیه است، کاهش می یابد. لذا اثر نهایی افزایش یک الکترولیت مانند آنچه که در شکل ۴-۶ نشان داده شده است کاهش در لایه یونی مخالف است. در این صورت ذرات می توانند به یکدیگر نزدیکتر شده و لخته شوند.

والختی کلویدها

والختی فرایندی است که توسط آن کلویید لخته شده به حالت پاشیده اولیه خود برمی گردد. هنگامی که یک کلویید لخته شده را می شوئیم، مقداری از الکترولیت مسئول لخته شدن آن از مایع درونی در تماس با ذرات جامد خارج می شود. اثر حذف این الکترولیت آن است که حجم یون مخالف را افزایش می دهد. نیروهای دافعه مسئول برای حالت کلوییدی اولیه مجدداً برقرار می شوند و ذرات خود را از توده لخته شده جدا می سازند. با عبور ذرات پاشیده جدید از درون صافی، محلولهای شستشو تیره می شوند.

بنابراین با وضعیت مشکل کار با کلوییدهای لخته شده سروکار داریم. از یک طرف، به شستشوی رسوب نیاز داریم تا ناخالصیها را به حداقل برسانیم؛ از طرف دیگر، خطر اتلافهای ناشی از والختی در صورت استفاده از آب خالص وجود دارد. مسئله معمولاً توسط شستن رسوب با یک محلول حاوی الکترولیتی که طی خشک کردن بعدی و مرحله آفرزش تبخیر می گردد، حل می شود. مثلاً، نقره کلرید را معمولاً با محلول رقیق نیتریک اسید می شویند. با اینکه رسوب بدون شک با اسید آلوده می شود، از آنجا که نیتریک اسید طی مرحله خشک کردن تبخیر می گردد، هیچ خطری وجود ندارد.

برخورد عملی با رسوبات کلوییدی

بهتر است کلوییدها را از محلولهای داغ و هم زده جابوی الکترولیت کافی رسوب دهیم تا از

لخته شدن مطمئن شویم. صاف شوندگی یک کلویید لخته شده اغلب در صورتی که بگذاریم یک یا چند ساعت در تماس با محلول داغی که کلویید از آن تشکیل شده است باقی بماند، بهبود می یابد. طی این فرایند که هضم نامیده می شود، به نظر می رسد که آب با پیوندی ضعیف از رسوب جدا می شود؛ نتیجه این امر توده متراکمتری است که آسانتر صاف می شود.

۶ الف - ۳. رسوبهای بلوری

رسوبهای بلوری در مقایسه با کلوییدهای لخته شده، معمولاً با سهولت بیشتری صاف و خالص سازی می شوند. مضافاً، اندازه ذرات بلوری منفرد و لذا صاف شوندگی آنها را می توان تا حدی کنترل کرد.

هضم فرایندی است که در آن رسوب برای یک ساعت یا بیشتر در محلولی که از آن تشکیل شده است (به نام مادر آب) گرما داده می شود.

روشهای بهبود اندازه و صاف شوندگی ذره

اندازه ذره جامدات بلوری را اغلب می توان با به حداقل رساندن Q و یا به حداکثر رساندن K در معادله ۱-۶ و یا هر دو، زیاد کرد. به حداقل رساندن Q معمولاً با استفاده از محلولهای رقیق و افزایش کند واکنشگر رسوب دهنده و با هم زدن خوب انجام می شود. اغلب K با رسوب دادن از محلول داغ یا با تنظیم pH محیط رسوب گیری افزایش می یابد.

هضم رسوبهای بلوری (بدون هم زدن) برای مدتی بعد از تشکیل، اغلب محصولی خالصتر و صاف شونده تر به دست می دهد. بهبود در صاف شوندگی از انحلال و تبلور مجددی حاصل می شود که به طور پیوسته و در سرعتهای افزایش یافته در دماهای بالاتر روی می دهند. تبلور مجدد ظاهراً از پل سازی بین ذرات مجاور حاصل می شود، فرایندی که انبوهه های بلوری بزرگتر و صاف شونده تر به دست می دهد. این دیدگاه توسط مشاهده اینکه بهبود اندکی در مشخصات صاف شوندگی در صورت هم زدن مخلوط طی هضم روی می دهد، مورد تأیید قرار می گیرد.

هضم، خلوص و صاف شوندگی رسوبهای هم کلوییدی و هم بلوری را بهبود می بخشد.

۶ الف - ۴. هم رسوبی

هم رسوبی پدیده ای است که در آن ترکیبات انحلال پذیر طی تشکیل رسوب از محلول خارج می شوند. شایان توجه است که محلول با گونه هم رسوب داده شده سیر نمی شود. مضافاً، آلوده شدن یک رسوب با یک جسم دوم که از حاصل ضرب انحلال پذیری خود فراتر می رود هم رسوبی در نظر گرفته نمی شود.

چهار نوع هم‌رسوبی وجود دارد: جذب سطحی، تشکیل بلور مختلط، احتباس و به تله‌افتادن مکانیکی [۳]. جذب سطحی و تشکیل بلور مختلط فرایندهای تعادلی‌اند، در حالی که احتباس و به تله‌افتادن مکانیکی توسط سینتیک نمو بلور کنترل می‌شوند.

هم‌رسوبی فرایندی است که در آن ترکیبات معمولاً انحلالپذیر توسط یک رسوب از محلول خارج می‌شوند.

چند سیستم دسته‌بندی پدیده هم‌رسوبی پیشنهاد شده است. در این کتاب ساده‌ترین سیستم پیشنهاد شده در مرجع ۳ را دنبال خواهیم کرد.

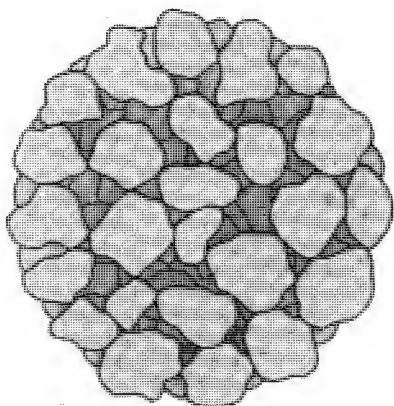
جذب سطحی

جذب سطحی یک منبع متداول هم‌رسوبی است که احتمالاً باعث آلودگی قابل توجه رسوبهای با مساحت سطح ویژه بزرگ، یعنی کلویدهای لخته‌شده (شکل ۱-۶ برای تعریف مساحت ویژه را ببینید) می‌شود. با اینکه جذب سطحی در جامدات بلوری نیز رخ می‌دهد، ولی به علت مساحت سطح ویژه نسبتاً کوچک این جامدات، اثرهای آن بر خلوص معمولاً آشکارپذیر نیست.

جذب سطحی اغلب منبع عمده آلودگی در کلویدهای لخته‌شده است ولی در رسوبهای بلوری قابل توجه نیست.

لخته‌شدن یک کلویید مقدار جذب سطحی را به مقدار قابل توجهی کاهش نمی‌دهد، زیرا جامد لخته‌شده هنوز مساحت سطح درونی بزرگی دارد که در معرض حلال باقی می‌ماند (شکل ۵-۶). آلاینده هم‌رسوبی‌شده روی کلویید لخته‌شده شامل یون شبکه اولیه جذب سطحی‌شده روی سطح قبل از لخته‌شدن و یون مخالف با بار مخالف نگه‌داشته شده در لایه محلول بلافاصله مجاور ذره است.

لذا، اثر خالص جذب سطحی این است که یک جسم انحلالپذیر را به صورت یک آلاینده سطحی به پایین حمل می‌کند. مثلاً، نقره کلرید لخته‌شده که در تعیین وزن‌سنجی یون کلرید تشکیل می‌شود، با عمدتاً یونهای نقره جذب سطحی‌شده همراه با یون نیترات یا آنیونهای دیگر در لایه یون مخالف آلوده می‌شود. در نتیجه، نقره نیترات که یک ترکیب انحلالپذیر است، با نقره کلرید هم‌رسوب می‌شود.

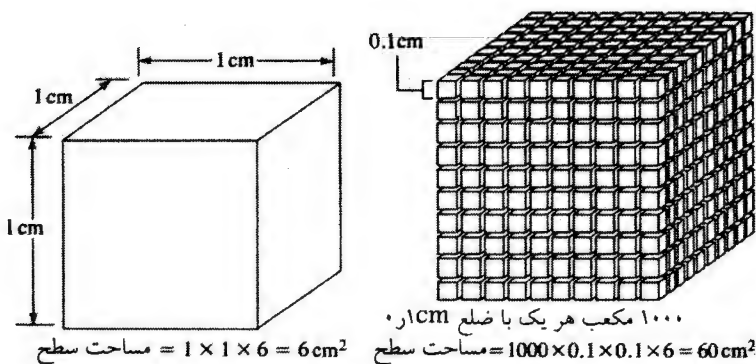


شکل ۵-۶. یک کلویید لخته شده. به مساحت سطح درونی در معرض حلال توجه کنید.

نکته ۱-۶

مساحت سطح ویژه کلویدها

مساحت سطح ویژه به صورت مساحت سطح جرم واحد جامد تعریف و معمولاً بر حسب سانتی متر مربع بر گرم بیان می شود. برای یک جرم داده شده جامد، مساحت سطح ویژه با کاهش اندازه جامد بسیار افزایش می یابد و برای کلویدها بسیار زیاد می شود. مثلاً، مکعب جامد نشان داده شده در شکل ۶-الف که بعد هر ضلع آن 1 cm است، مساحت سطحی برابر 6 cm^2 دارد. در صورتی که وزن این مکعب 2 g باشد، مساحت سطح ویژه آن $3 \text{ cm}^2/\text{g} = 6 \text{ cm}^2/2 \text{ g}$ است. این مکعب را می توان به 1000 مکعب هر یک با ضلع 1 cm تقسیم کرد. مساحت سطح هر وجه از این مکعبها اکنون $6 \times 10^3 \text{ cm}^2 = 6000 \text{ cm}^2$ و کل مساحت برای 6 وجه مکعب 36000 cm^2 است. از آنجا که 1000 مکعب وجود دارد، مساحت سطح کل برای 2 g جامد اکنون 6000 cm^2 است؛ بنابراین مساحت سطح ویژه $30 \text{ cm}^2/\text{g}$ می شود. با ادامه به این طریق، در می یابیم که مساحت سطح ویژه $300 \text{ cm}^2/\text{g}$ می شود هنگامی که 10^6 مکعب با ضلع 1 cm داشته باشیم. اندازه ذره یک تعلیق بلوری در ناحیه 1 cm و 10^{-6} cm است و لذا یک رسوب بلوری نوعی مساحت سطح ویژه ای بین 30 و $300 \text{ cm}^2/\text{g}$ دارد. در برابر این ارقام، 2 g از یک کلویید متشکل از 10^{18} ذره، ابعادی برابر 10^{-6} cm دارد. در اینجا مساحت ویژه $3 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{g}$ است که به حدود $3000 \text{ ft}^2/\text{g}$ تبدیل می شود. لذا، 1 g از تعلیق کلوییدی مساحت سطحی دارد که هم ارز مساحت زیربنای یک خانه با اندازه مناسب است.



شکل ۶-الف. افزایش مساحت سطح به ازای جرم واحد با افزایش در اندازه ذره

مساحت سطح ویژه برای یک جامد برابر است با نسبت مساحت سطح آن (برحسب cm^2) بر جرم آن (g).

در جذب سطحی، یک جسم انحلالپذیر از محلول روی سطح یک کلویید لخته شده خارج می شود. این ترکیب متشکل از عمدتاً یونهای جذب سطحی شده و یونهای با بار مخالف از لایه یونی مخالف است.

جذب سطحی معمولاً بر خلوص رسوب بلوری تأثیر چندانی ندارد، زیرا مساحت سطح ویژه جامد کوچک است.

روشهای به حداقل رساندن ناخالصیهای جذب سطحی شده روی کلوییدها، خلوص بسیاری از کلوییدهای لخته شده با هضم بهبود می یابد. طی این فرایند، آب از درون جامد دفع می شود تا توده چگالتی به دست دهد که مساحت سطح کوچکتری برای جذب سطحی داشته باشد.

شستشوی یک کلویید لخته شده با یک محلول حاوی یک الکترولیت فزّار نیز می تواند با قرارگرفتن به جای گونه های الکترولیت نافزّار که ممکن است وجود داشته باشند، مفید باشد. شستشو معمولاً مقدار زیادی از یونهای جذب سطحی شده اولیه را حذف نمی کند، زیرا جاذبه بین این یونها و سطح جامد بسیار قوی است. مع ذلک، تبادل بین یونهای مخالف موجود و یونهای در مایع شستشو رخ می دهد. مثلاً، در تعیین نقره با رسوبگیری با یون کلرید، گونه جذب

سطحی شده اولیه کلرید است. شستشو با محلول اسیدی لایه یونی مخالف را تا حد زیادی به یونهای هیدروژن تبدیل می کند به نحوی که هم یونهای کلرید و هم یونهای هیدروژن توسط جامد نگه داشته می شوند. سپس HCl فزاینده خشک کردن رسوب خارج می شود.

کلسیم اکسالات اغلب از منیزیم اکسالات هم رسوب شده با رسوبگیری مجدد آزاد می شود. در اینجا، کلسیم اکسالات رسوب کرده در سولفوریک اسید رقیق حل می شود. ابتدا آمونیوم اکسالات و سپس آمونیاک به محلول اسیدی اضافه می شود تا رسوب کلسیم اکسالات مجدداً تشکیل شود. رسوب جدید عمدتاً عاری از منیزیم است، زیرا غلظت این یون در محلول دوم بسیار کمتر از غلظت آن در محلول اول است.

بدون توجه به روش عمل، کلویید لخته شده همیشه تا جدی، حتی بعد از شستشوی زیاد، آلوده است. خطای حاصل از این منبع در تجزیه می تواند به کوچکی ۱ تا ۲ ppt برسد، مانند هم رسوبی نقره نترات روی نقره کلرید. از طرف دیگر، هم رسوبی هیدروکسیدهای فلزات سنگین روی اکسیدهای آبدار یونهای سه والانس آهن یا آلومینیم به خطایی تا حدود چند درصد منجر می شود که معمولاً غیر قابل قبول است.

تشکیل بلور مختلط نوعی هم رسوبی است که در آن یک آلایندۀ به جای یک یون در شبکه بلور قرار می گیرد.

رسوبگیری مجدد. یک روش قطعی ولی مؤثر برای به حداقل رساندن اثرهای جذب سطحی، رسوبگیری مجدد یا رسوبگیری مضاعف است. در اینجا، جامد صاف شده مجدداً حل و دوباره رسوب داده می شود. رسوب اول معمولاً تنها کسری از آلایندۀ موجود در حلال اولیه را به پایین حمل می کند، لذا، محلول حاوی رسوب دوباره حل شده غلظت بسیار کمتری از آلایندۀ در مقایسه با محلول اولیه دارد و حتی جذب سطحی کمتری طی رسوبگیری دوم روی می دهد. رسوبگیری مجدد زمان مورد نیاز برای یک تجزیه را تا حدی افزایش می دهد، ولی برای رسوبهایی مانند اکسیدهای آبدار آهن (III) و آلومینیم که تمایل بسیار زیادی برای جذب سطحی هیدروکسیدهای کاتیونهای فلزات سنگین مانند روی، کادمیم و منگنز دارند، ضروری است.

تشکیل بلور مختلط

در تشکیل بلور مختلط، یک یون در شبکه بلور یک جامد با یک یون از عنصر دیگری جایگزین می شود. برای انجام این تبادل، لازم است دو یون بار یکسانی داشته باشند و اندازه آنها بیش از

حدود ۵٪ تفاوت نداشته باشد. مضافاً، دو نمک باید به دسته بلور یکسانی تعلق داشته باشند. مثلاً باریم سولفاتی که توسط افزایش باریم کلرید به محلول حاوی یونهای سولفات، سرب و استات تشکیل می‌شود، با اینکه یونهای استات معمولاً با تشکیل کمپلکس با سرب از رسوب کردن سرب سولفات جلوگیری می‌کنند، به شدت با سرب سولفات آلوده است. در اینجا، یونهای سرب جایگزین برخی از یونهای باریم در بلورهای باریم سولفات می‌شوند. مثالهای دیگر از هم‌رسوبی با تشکیل بلور مختلط عبارت‌اند از MgKPO_4 در MgNH_4PO_4 ، SrSO_4 در BaSO_4 ، و MnS در CdS .

میزان آلودگی بلور مختلط تحت تأثیر قانون اثر جرم قرار دارد و با افزایش نسبت غلظت آلاینده به غلظت آنالیت، زیاد می‌شود. تشکیل بلور مختلط به‌ویژه نوع پر دردسری از هم‌رسوبی است، زیرا هنگام وجود ترکیبات معینی از یونها در یک ماتریس نمونه، کار چندانی نمی‌توان انجام داد. با این مشکل هم در مورد تعلیقهای کلوییدی و هم رسوبهای بلوری مواجه می‌شویم. هنگامی که تشکیل بلور مختلط روی دهد، قبل از مرحله رسوبگیری نهایی باید یون تداخل‌کننده جداسازی شود. یا اینکه می‌توان یک واکنشگر رسوب‌دهنده متفاوت که با یونهای مورد نظر بلور مختلط تشکیل ندهد به کار برد.

احتباس و به دام افتادن مکانیکی

هنگامی که یک بلور طی تشکیل رسوب به سرعت رشد می‌کند، یونهای خارجی در لایه یونی مخالف ممکن است در درون بلور در حال رشد، به دام افتند یا حبس شوند. از آنجا که ابرسیری و بنابراین سرعت رشد با پیشرفت رسوبگیری کاهش می‌یابد، مقدار ماده حبس شده در قسمتی که ابتدا بلور تشکیل می‌شود بیشترین است.

به دام افتادن مکانیکی هنگامی رخ می‌دهد که بلورها طی رشد کنار هم قرار گیرند. در اینجا، چند بلور با هم رشد می‌کنند و طی این عمل قسمتی از محلول را در یک بسته کوچک به دام می‌اندازند.

تشکیل بلور مختلط ممکن است هم در رسوبهای کلوییدی و هم رسوبهای بلوری روی دهد، در حالی که احتباس و به دام افتادن مکانیکی به رسوبهای بلوری محدود می‌شوند.

احتباس و به دام افتادن مکانیکی هر دو هنگامی مینیمم‌اند که سرعت رسوبگیری کند باشد؛ یعنی تحت شرایط ابرسیری کم. مضافاً، هضم نیز اغلب به کاهش این نوع هم‌رسوبی کمک می‌کند. بدون شک، انحلال و رسوب دادن مجدد سریع که در دماهای بالا و هضم در حال انجام است، بسته‌ها را باز می‌کند و امکان فرار ناخالصیه‌ها را به درون محلول میسر می‌سازد.

خطاهای هم‌رسوبی

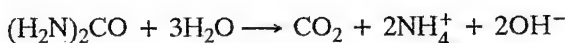
ناخالصیهای هم‌رسوب داده شده ممکن است در یک تجزیه باعث هم خطای منفی و هم خطای مثبت شوند. در صورتی که آلاینده ترکیبی از یون مورد اندازه‌گیری نباشد، همیشه خطای مثبت حاصل می‌شود. لذا، خطای مثبت هنگامی مشاهده می‌شود که نقره کلرید کلوییدی نقره‌نیترات را طی تجزیه کلرید جذب سطحی کند. در مقابل، در صورتی که آلاینده حاوی یون مورد اندازه‌گیری باشد، ممکن است خطای مثبت یا منفی مشاهده شود. مثلاً، در تعیین باریم با رسوبگیری به‌صورت باریم سولفات، احتباس سایر نمکهای باریم روی می‌دهد. اگر آلاینده حبس‌شده باریم‌نیترات باشد، خطای مثبت مشاهده می‌شود، زیرا این ترکیب جرم مولکولی بزرگتری در مقایسه با باریم سولفاتی دارد که اگر تشکیل می‌شد، هیچ هم‌رسوبی نمی‌داشت. در صورتی که باریم‌کلرید آلاینده باشد، خطا منفی است، زیرا جرم مولکولی آن کوچکتر از جرم مولکولی نمک سولفات است.

هم‌رسوبی می‌تواند باعث هم خطای منفی و هم خطای مثبت شود.

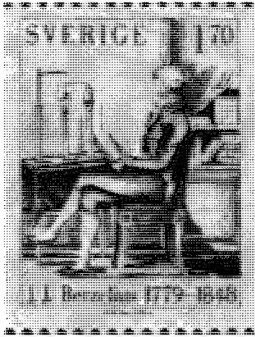
۶ الف - ۵. رسوبگیری از محلول همگن

رسوبگیری از محلول همگن فنی است که در آن یک عامل رسوب‌دهنده با یک واکنش شیمیایی کند در محلول آنالیت تولید می‌شود [۴]. از آنجا که عامل رسوب‌دهنده به‌تدریج و به‌طور همگن در محلول به‌وجود می‌آید و بلافاصله با آنالیت واکنش می‌دهد، اضافی موضعی عامل به‌وجود نمی‌آید. در نتیجه، ابرسیری نسبی طی کل رسوبگیری پایین نگه‌داشته می‌شود. به‌طور کلی، رسوبهای تشکیل‌شده به‌طور همگن، هم‌کلوییدی و هم‌بلوری، در مقایسه با جامدات تشکیل‌شده به‌وسیله افزایش مستقیم عامل رسوب‌دهنده به‌مراتب بهترند.

اوره اغلب برای تولید همگن یون هیدروکسید به‌کار برده می‌شود. واکنش را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد

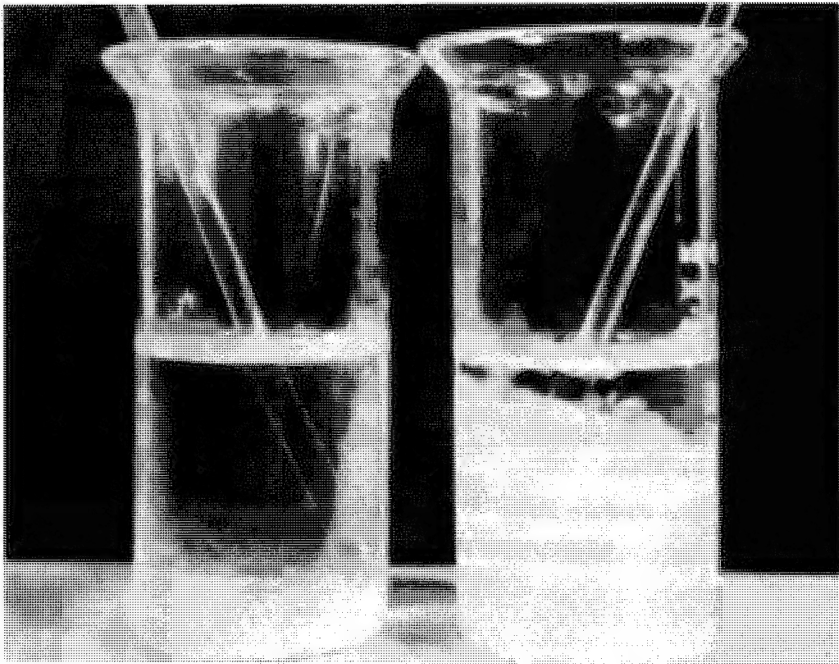


این واکنش درست زیر $100^\circ C$ به‌کندی پیش می‌رود و ۱ تا ۲ ساعت لازم دارد تا یک رسوبگیری نوعی را کامل کند. اوره به‌ویژه برای رسوب‌دادن اکسیدهای آبدار یا نمکهای بازی ارزشمند است. مثلاً، اکسیدهای آبدار آهن (III) و آلومینیم تشکیل‌شده به‌وسیله افزایش مستقیم باز توده‌های حجیم و ژلاتینی‌اند که به‌شدت آلوده شده‌اند و صاف‌کردن آنها مشکل است. در مقابل، هنگامی که همین محصولات به‌وسیله تولید همگن یونهای هیدروکسید تولید شوند، چگال‌اند و به‌سهولت صاف می‌شوند و خلوص به‌مراتب بهتری دارند. رسوبهای اکسید



ژان ژاکوب برزیلیوس (۱۷۷۹ تا ۱۸۴۸)، شیمیدان پیشرو زمان خود، بیشتر دستگاه‌ها و بسیاری از فنون شیمی تجزیه قرن نوزدهم را ابداع کرد. مثالها عبارت‌اند از استفاده از کاغذ صافی بی‌خاکستر در وزن‌سنجی، استفاده از هیدروفلوئوریک اسید برای تجزیه سیلیکات‌ها، و استفاده از سیستم متریک در اندازه‌گیریهای وزنی. وی هزاران تجزیه از ترکیبات خالص برای تعیین وزن اتمی اکثر عناصر شناخته‌شده در آن زمان انجام داد. برزیلیوس همچنین سیستم فعلی نمادها را برای عناصر و ترکیبات ابداع کرد.

آبدار آلومینیم تشکیل‌شده با افزایش مستقیم باز و با رسوب‌دادن همگن با اوره در شکل ۶-۶ نشان داده شده است. عکسهای مشابهی برای اکسیدهای آبدار آهن (III) در صفحه رنگی ۷ نشان داده شده است. رسوبگیری همگن رسوبهای بلوری نیز به افزایش قابل توجهی در اندازه بلور و همچنین بهبود خلوص منجر می‌شود.

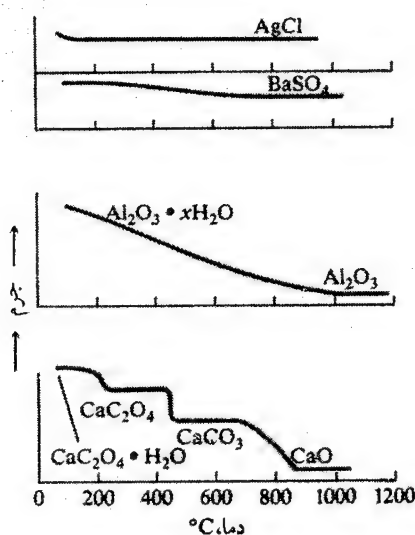


شکل ۶-۶. اکسید آلومینیم آبدار تشکیل‌شده با (الف) تولید همگن یون هیدروکسید و (ب) افزایش مستقیم باز

روشهای نماینده مبتنی بر رسوبگیری به وسیله واکنشگرهای تولیدشده به طور همگن در جدول ۱-۶ داده شده است.

۶. خشک کردن و اشتعال رسوبها

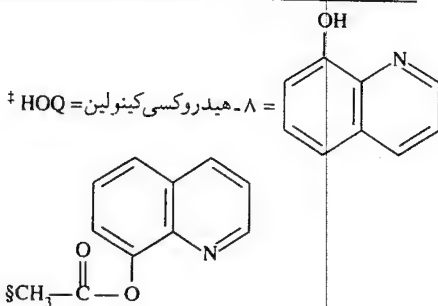
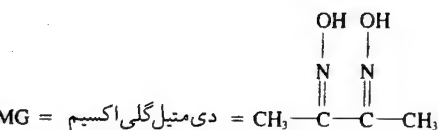
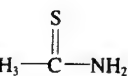
بعد از صاف کردن، یک رسوب وزنسنجی را گرما می دهند تا جرم آن ثابت شود. گرمادادن، حلال و هر گونه حمل شده به پایین همراه با رسوب را خارج می سازد. برخی از رسوبها را نیز مشتعل می کنند تا جامد تجزیه شود و ترکیبی با وزن معلوم به دست دهد. این ترکیب جدید را اغلب شکل توزین می نامند. دمای لازم برای تولید یک محصول مناسب از رسوب به رسوب تغییر می کند. اتلاف جرم به صورت تابعی از دما برای چند رسوب تجزیه ای متداول در شکل ۷-۶ نشان داده شده است. این داده ها به وسیله یک ترازوی گرمایی [۵] به دست آمدند، دستگاههایی که جرم یک جسم را به طور پیوسته با افزایش دمای آن در سرعتی ثابت در یک کوره ثبت می کنند (شکل ۸-۶). گرمادادن سه رسوب، یعنی نقره کلرید، باریم سولفات و آلومینیم هیدروکسید، به سادگی باعث حذف آب و احتمالاً آلاینده های فرار می شود. به دماهای کاملاً متفاوت مورد نیاز برای تولید یک رسوب بی آب با جرم ثابت توجه کنید. نم به طور کامل در دمای بالای 110°C از نقره کلرید خارج می شود، ولی آب زدایی آلومینیم اکسید تا دمای بزرگتر از 1000°C کامل نمی شود. شایان توجه است که آلومینیم اکسید تشکیل شده به طور همگن با اوره را می توان به طور کامل در حدود 650°C آب زدایی کرد.

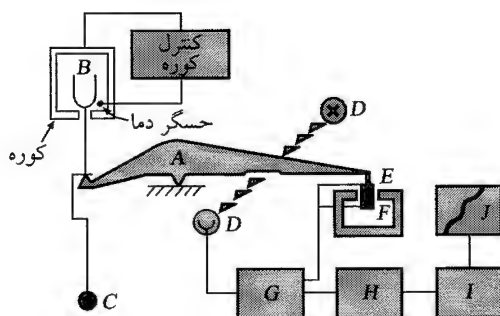


شکل ۷-۶. اثر دما بر جرم رسوب

جدول ۱-۶ روشهای تولید همگن عوامل رسوب دهنده

عناصر رسوب داده شده	واکنش تولید	واکنشگر	عامل رسوب دهنده
Al, Ga, Th, Bi, Fe, Sn	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	اوره	OH^-
Zr, Hf	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	تری متیل فسفات	PO_4^{3-}
Mg, Zn, Ca	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	اتیل اکسالات	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Ba, Ca, Sr, Pb	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2\text{CH}_3\text{OH} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	دی متیل سولفات	SO_4^{2-}
La, Ba, Ra	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightarrow$ $\text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	تری کلرواستیک اسید	CO_3^{2-}
Sb, Mo, Cu, Cd	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	تیو استامید*	H_2S
Ni	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 +$ $2\text{H}_2\text{NOH} \rightarrow \text{DMG} + 2\text{H}_2\text{O}$	هیدروکسیل آمین + بی استیل	DMG**
Al, U, Mg, Zn	$\text{CH}_3\text{COOQ} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOQ}$	۸-استوکسی کینولین §	HOQ***





شکل ۸-۶. شمای ترازوی گرمایی: A : شاهین؛ B : فنجان نمونه و نگهدارنده؛ C : وزن مقابل؛ D : لامپ و فوتودیودها؛ E : پیچک؛ F : آهنربا؛ G : تقویت کننده کنترل؛ H : ماشین حساب؛ I : تقویت کننده؛ و J ثبات.

منحنی گرمایی برای کلسیم اکسالات در مقایسه با سایر منحنیهای شکل ۶-۷ به مراتب پیچیده تر است. زیر تقریباً 135°C ، آب پیوند نشده حذف می شود تا $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ یک آبه را به دست دهد. سپس این ترکیب به اکسالات بی آب CaSO_4 در 225°C تبدیل می شود. تغییر ناگهانی در جرم در حدود 450°C ، تجزیه کلسیم اکسالات به کلسیم کربنات و کربن دیوکسید را علامت می دهد. مرحله نهایی در منحنی، تبدیل کربنات به کلسیم اکسید و کربن دیوکسید را نشان می دهد. آشکار است که ترکیب مورد توزین نهایی در تعیین وزنی کلسیم مبتنی بر رسوبگیری به صورت اکسالات تا حد زیادی به دمای اشتعال بستگی دارد.

۶ ج. محاسبه نتایج از داده های وزن سنجی

نتایج یک تجزیه وزنی معمولاً از دو اندازه گیری تجربی محاسبه می شود: جرم نمونه و جرم محصول با ترکیب معلوم تشکیل شده از آنالیت. مثالهای زیر چگونگی انجام این محاسبات را نشان می دهند.

مثال ۱-۶

کلسیم موجود در 2000 mL نمونه آب معدنی به وسیله رسوب دادن کاتیون به صورت CaC_2O_4 تعیین شد. رسوب صاف، شسته و در یک بوتله با جرم خالی 26.6002 g توزین شد. جرم بوتله به علاوه جرم CaO (56.08 g/mol) برابر 26.7134 g بود. جرم Ca (40.08 g/mol) در 100 mL آب را محاسبه کنید.

دمای لازم برای آب زدایی کامل یک رسوب می تواند به کوچکی 100°C یا به بزرگی 1000°C باشد.

جرم CaO برابر است با

$$۲۶٫۷۱۳۴\text{ g} - ۲۶٫۶۰۰۲\text{ g} = ۰٫۱۱۳۲\text{ g}$$

تعداد مولهای Ca در نمونه برابر است با تعداد مولهای CaO یا

$$\text{Ca مقدار} = ۰٫۱۱۳۲\text{ g CaO} \times \frac{۱\text{ mol CaO}}{۵۶٫۰۸\text{ g CaO}} \times \frac{۱\text{ mol Ca}}{۱\text{ mol CaO}}$$

$$= ۲٫۰۱۸۵ \times ۱۰^{-۳}\text{ mol Ca}$$

$$\text{جرم Ca در } ۱۰۰\text{ میلی لیتر} = \frac{۲٫۰۱۸۵ \times ۱۰^{-۳}\text{ mol Ca} \times ۴۰٫۰۸\text{ g Ca/mol Ca}}{۲۰۰\text{ mL نمونه}} \times ۱۰۰\text{ mL}$$

$$= ۰٫۰۴۰۴۵\text{ g Ca/}۱۰۰\text{ mL}$$

مثال ۲-۶

یک کانه آهن با حل کردن ۱٫۱۳۲۴ g از نمونه در HCl غلیظ تجزیه شد. محلول حاصل با آب رقیق و آهن (III) به صورت اکسید آبدار $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ با افزایش NH_3 رسوب داده شد. بعد از صاف کردن و شستن، باقیمانده در دمای بالا مشتعل شد تا ۰٫۵۳۹۴ g از Fe_2O_3 خالص ($۱۵۹٫۶۹\text{ g/mol}$) به دست دهد. (الف) درصد Fe ($۵۵٫۸۴۷\text{ g/mol}$) و (ب) درصد Fe_3O_4 ($۲۳۱٫۵۴\text{ g/mol}$) را در نمونه محاسبه کنید.

برای هر دو قسمت این مسئله نیاز به این داریم که تعداد مولهای Fe_2O_3 را محاسبه کنیم. لذا،

$$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{ مقدار} = ۰٫۵۳۹۴\text{ g Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{۱\text{ mol Fe}_2\text{O}_3}{۱۵۹٫۶۹\text{ g Fe}_2\text{O}_3}$$

$$= ۳٫۳۷۷۸ \times ۱۰^{-۳}\text{ mol Fe}_2\text{O}_3$$

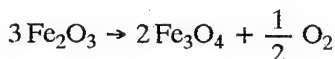
(الف) تعداد مولهای Fe دو برابر تعداد مولهای Fe_2O_3 است. لذا،

$$\text{جرم Fe} = ۳٫۳۷۷۸ \times ۱۰^{-۳}\text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{۲\text{ mol Fe}}{۱\text{ mol Fe}_2\text{O}_3} \times \frac{۵۵٫۸۴۷\text{ g Fe}}{۱\text{ mol Fe}}$$

$$= ۰٫۳۷۷۲۸\text{ g Fe}$$

$$\text{Fe درصد} = \frac{۰٫۳۷۷۲۸\text{ g Fe}}{۱٫۱۳۲۴\text{ g نمونه}} \times ۱۰۰\% = ۳۳٫۳۱۷ = ۳۳٫۳۲\%$$

(ب) به طوری که با معادلات موازنه شده زیر نشان داده شده است، ۳ مول از Fe_2O_3 هم‌ارز شیمیایی ۲ مول از Fe_3O_4 است. یعنی،



$$\text{جرم } \text{Fe}_3\text{O}_4 = 3.3778 \times 10^{-3} \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \text{ mol } \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mol } \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\times \frac{231.54 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{mol } \text{Fe}_3\text{O}_4} = 0.52140 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4$$

$$\text{درصد } \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0.52140 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{1.1324 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 46.044 = 46.04\%$$

مثال ۳-۶

یک نمونه ۰.۲۳۵۶ گرمی حاوی تنها NaCl (58.44 g/mol) و BaCl_2 (208.25 g/mol)، 0.4637 g از AgCl خشک (143.32 g/mol) به دست داد. درصد هر ترکیب هالوژن را در نمونه محاسبه کنید.

در صورتی که x را برابر جرم NaCl برحسب گرم و y را برابر جرم BaCl_2 برحسب گرم در نظر بگیریم، می‌توان معادله اول زیر را نوشت

$$x + y = 0.2356 \text{ g نمونه}$$

برای به دست آوردن جرم AgCl از NaCl ، می‌توان نوشت

$$\text{جرم } \text{AgCl} \text{ از } \text{NaCl} = x \text{ g } \text{NaCl} \times \frac{1 \text{ mol } \text{NaCl}}{58.442 \text{ g } \text{NaCl}} \times \frac{1 \text{ mol } \text{AgCl}}{\text{mol } \text{NaCl}}$$

$$\times \frac{143.32 \text{ g } \text{AgCl}}{\text{mol } \text{AgCl}} = 2.45235x \text{ g } \text{AgCl}$$

$$\text{جرم } \text{AgCl} \text{ از } \text{BaCl}_2 = y \text{ g } \text{BaCl}_2 \times \frac{1 \text{ mol } \text{BaCl}_2}{208.23 \text{ g } \text{BaCl}_2} \times \frac{2 \text{ mol } \text{AgCl}}{\text{mol } \text{BaCl}_2}$$

$$\times \frac{143.32 \text{ g } \text{AgCl}}{\text{mol } \text{AgCl}} = 1.37655y \text{ g } \text{AgCl}$$

لذا،

$$0.4637 \text{ g } \text{AgCl} = 2.45235x \text{ g } \text{AgCl} + 1.37655y \text{ g } \text{AgCl}$$

با جایگزینی معادله اول داریم

$$۰٫۴۶۳۷ = ۲٫۴۵۲۳۵ (۰٫۲۳۵۶ - y) + ۱٫۳۷۶۵۵y$$

این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$y = \frac{۰٫۵۷۷۷۷ - ۰٫۴۶۳۷}{۲٫۴۵۲۳۵ - ۱٫۳۷۶۵۵} = ۰٫۱۰۶۰۳ \text{ g BaCl}_2$$

و

$$\text{BaCl}_2 \text{ درصد} = \frac{۰٫۱۰۶۰۳ \text{ g BaCl}_2}{۰٫۲۳۵۶ \text{ g نمونه}} \times ۱۰۰\% = ۴۵٫۰۱\%$$

$$\text{NaCl درصد} = ۱۰۰٫۰۰ - ۴۵٫۰۱ = ۵۴٫۹۹\%$$

۶. کاربرد روشهای وزن‌سنجی

روشهای وزن‌سنجی برای اکثر آنیونها و کاتیونهای معدنی و همچنین برای گونه‌های خنثی مانند آب، گوگرد دیوکسید، کربن دیوکسید، و ید ابداع شده است. اجسام آلی متنوعی را نیز می‌توان به طریقه وزن‌سنجی تعیین کرد. مثلاً عبارت‌اند از لاکتوز در مواد لبنی، سالیسیلاتها در مواد دارویی، فنول فتالین در داروهای ملین، نیکوتین در آفت‌کشها، کلسترویل در حبوبات و بنزالدهید در محصولات استخراج بادام. در واقع، روشهای وزن‌سنجی در بین پرکاربردترین تمام روشهای تجزیه‌ای قرار دارند.

روشهای وزن‌سنجی به مرحله درجه‌بندی یا استاندارد کردن (که تمام روشهای تجزیه‌ای دیگر بجز کربن سنجی نیاز دارند)، به علت اینکه نتایج مستقیماً از داده‌های تجربی و جرمهای مولی محاسبه می‌شوند، نیازی ندارند. لذا، هنگامی که قرار است تنها یک یا دو نمونه تجزیه شود، روش وزن‌سنجی می‌تواند روش برگزیده باشد، زیرا در مقایسه با روشهایی که به تهیه و استاندارد کردن و درجه‌بندی نیاز دارند، به دقت و کوشش کمتری نیاز دارد.

۶-۱. عاملهای رسوب‌دهنده معدنی

واکنشگرهای آلی زیادی برای تعیین وزن‌سنجی گونه‌های معدنی ابداع شده است. برخی از این واکنشگرها در مقایسه با اکثر واکنشگرهای معدنی فهرست شده در جدول ۶-۲، به مقدار قابل توجهی در واکنشهای خودگزینه‌تری ترند.

با دو نوع واکنشگر آلی سر و کار داریم. یک نوع، محصولات نایونی کمی محلول به نام ترکیبات کوئوردیناسیون تشکیل می‌دهد؛ دیگری محصولات تشکیل می‌دهد که در آنها پیوند بین گونه معدنی و واکنشگر عمدتاً یونی است.

جدول ۶-۲. برخی عاملهای رسوب‌دهنده معدنی *

عامل رسوب‌دهنده	عنصر رسوب داده شده **
$\text{NH}_3(aq)$	$\text{Be(BeO)}, \text{Al(Al}_2\text{O}_3), \text{Sc(Sc}_2\text{O}_3), \text{Cr(Cr}_2\text{O}_3), *** \text{Fe(Fe}_2\text{O}_3),$ $\text{Ga(Ga}_2\text{O}_3), \text{Zr(ZrO}_2), \text{In(In}_2\text{O}_3), \text{Sn(SnO}_2), \text{U(U}_3\text{O}_8)$
H_2S	$\text{Cu(CuO)}, *** \text{Zn(ZnO یا ZnSO}_4), \text{Ge(GeO}_2), \text{As(As}_2\text{O}_3, \text{ یا}$ $\text{As}_2\text{O}_5), \text{Mo(MoO}_3), \text{Sn(SnO}_2), *** \text{Sb(Sb}_2\text{O}_3, \text{ یا Sb}_2\text{O}_5),$ $\text{Bi(Bi}_2\text{S}_3)$
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Hg(HgS)}, \text{Co(Co}_3\text{O}_4)$
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$\text{Mg(Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7), \text{Al(AlPO}_4), \text{Mn(Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7), \text{Zn(Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7),$ $\text{Zr(Zr}_2\text{P}_2\text{O}_7), \text{Cd(Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7), \text{Bi(BiPO}_4)$
H_2SO_4	$\text{Li, Mn, Sr, Cd, Pb, Ba}$ (همه سولفاتها)
H_2PtCl_6	$\text{K(K}_2\text{PtCl}_6, \text{ یا Pt), Rb(Rb}_2\text{PtCl}_6), \text{Cs(Cs}_2\text{PtCl}_6)$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{Ca(CaO)}, \text{Sr(SrO)}, \text{Th(ThO}_2)$
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	$\text{Cd(CdMoO}_4), *** \text{Pb(PbMoO}_4)$
HCl	$\text{Ag(AgCl)}, \text{Hg(Hg}_2\text{Cl}_2), \text{Na}$ (به صورت NaCl از بوتیل الکل) $\text{Si(SiO}_2)$
AgNO_3	$\text{Cl(AgCl)}, \text{Br(AgBr)}, \text{I(AgI)}$
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$\text{Bi(Bi}_2\text{O}_3)$
NH_4SCN	$\text{Cu[Cu}_2(\text{SCN})_2]$
NaHCO_3	Ru, Os, Ir (به صورت اکسیدهای آبدار رسوب داده می‌شوند؛ با H_2 به حالت فلزی کاهیده می‌شوند)
HNO_3	$\text{Sn(SnO}_2)$
H_5IO_6	$\text{Hg[Hg}_5(\text{IO}_6)_2]$
$\text{NaCl}, \text{Pb(NO}_3)_2$	F(PbClF)
BaCl_2	$\text{SO}_4^{2-}(\text{BaSO}_4)$
$\text{MgCl}_2, \text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$

* از مرجع ۶ گرفته شده است.

** نوع با حروف درشت نشان می‌دهد که تجزیه وزن‌سنجی برای عنصر یا یون روش مرجع است. شکل توزین در پرانتز نشان داده شده است.

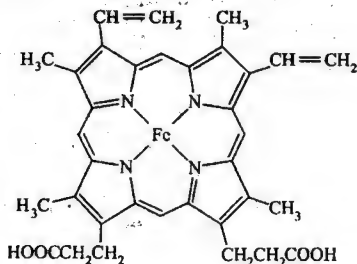
*** این علامت نشان می‌دهد که روش وزن‌سنجی به‌ندرت به کار می‌رود.

خط زیر اجسام (-) با اعتمادترین روش وزن‌سنجی را نشان می‌دهد.

واکنشگرهای آلی که ترکیبات کوئوردیناسیون کم محلول تشکیل می دهند نوعاً حداقل دو گروه عاملی دارند. هر یک از این گروهها قادر است با دادن یک زوج الکترون با یک کاتیون پیوند تشکیل دهد. گروههای عاملی طوری در مولکول قرار گرفته اند که از واکنش آنها یک حلقه پنج یا شش عضوی حاصل می شود. واکنشگرهایی که ترکیبات از این نوع تشکیل می دهند، عوامل کی لیته ساز و محصولات آنها کی لیته نامیده می شوند.

کی لیتهای فلزی نسبتاً غیر قطبی اند و در نتیجه، انحلالپذیری آنها در آب کم ولی در مایعات آلی زیاد است. این ترکیبات معمولاً چگالی پایینی دارند و اغلب به شدت رنگی اند. از آنجا که ترکیبات کوئوردیناسیون یا آب تر نمی شوند، به سهولت در دماهای پایینی نم آنها خارج می شود. دو عامل کی لیته ساز که بیشترین کاربرد را دارند در بند زیر تشریح می شوند.

کی لیتهای عبارتند از ترکیبات آلی فلزی حلقه ای که در آنها فلز قسمتی از یک یا چند حلقه پنج یا شش عضوی است. کی لیته نشان داده شده در زیر هم است، که قسمتی از هموگلوبین، مولکول حامل اکسیژن در خون انسان است.

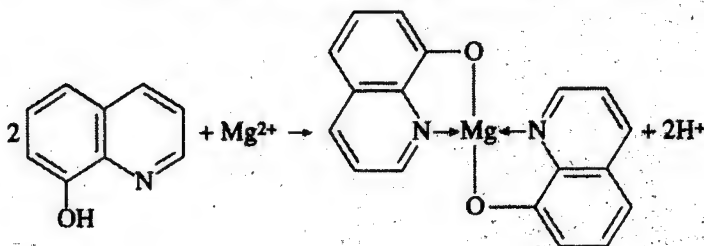


به چهار حلقه شش عضوی که با Fe تشکیل می شود، توجه کنید.

به چهار حلقه شش عضوی که با Fe^{2+} تشکیل می شود، توجه کنید.

۸- هیدروکسی کینولین

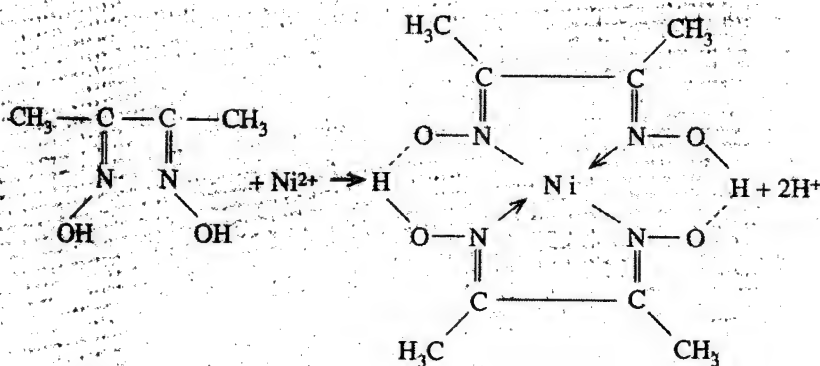
تقریباً دو دوجین کاتیون کی لیتهای انحلالپذیری با ۸- هیدروکسی کینولین تشکیل می دهند. ساختار منبزم ۸- هیدروکسی کینولین یکی از این کی لیتهای نوعی است.



اتحلال پذیری ۸- هیدروکسی کینولات فلزات از کاتیون به کاتیون به طور گسترده ای تغییر می کند و به pH وابسته است، زیرا ۸- هیدروکسی کینولین همیشه طی واکنش کی-لیت سازی پروتون زدایی می شود. بنابراین، در کاربرد ۸- هیدروکسی کینولین، می توان با کنترل pH به درجه قابل توجهی از گزینش پذیری دست یافت.

دی متیل گلی اکسینیم

دی متیل گلی اکسیم یک عامل رسوب دهنده آلی است که از نظر ویژ بودن بدون رقیب است. تنها نیکال (II) از محلول کمی، قلیایی رسوب داده می شود. واکنش چنین است:



رسوب به خدی حجیم است که تنها مقادیر کوچکی از نیکل را می‌توان به راحتی مورد عمل قرار داد. این رسوب همچنین تمایل زیادی دارد تا هنگام جفاف کردن به شسته‌شده از دیواره‌های ظرف به بالا بخزد. رسوب به سهولت در 110°C خشک می‌شود و ترکیب شل و داده شده با فرمول را دارد.

ظاهر نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم تماشایی است. رنگ قرمز روشن زیبایی دارد. عکسی از رسوب در شکل ۸ نشان داده شده است.

خزیدن فرایندی است که توسط آن رسوب (معمولاً یک کی لیست آلی فلزی) از دیواره‌های سطح مرطوب یک ظروف شیشه‌ای یا یک کاغذ صافی بالا می‌رود.

یتاسیم تترافنیل بوران به جای کی لیت، یک نمک است.

جدول ۳-۶ برخی عوامل کاهنده به کار گرفته شده در روشهای وزن سنجی

آنالیت	عامل کاهنده
Se, Au	SO ₂
Te	SO ₂ + H ₂ NOH
Se	H ₂ NOH
Au	H ₂ C ₂ O ₄
Re, Ir	H ₂
Pt	HCOOH
Au	NaNO ₂
Hg	SnCl ₂
Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In	کاهش الکترولیتی
Sn, Sb, Cd, Re, Bi	

سدیم تترافنیل بوران

سدیم تترافنیل بوران، $(C_6H_5)_4B^-Na^+$ ، مثال مهمی از یک واکنشگر رسوب دهنده آلی است که رسوبهای نمک شکل تشکیل می دهد. در محلولهای اسید معدنی سرد، یک عامل رسوب دهنده نزدیک به ویژه برای یونهای پتاسیم و آمونیوم است. ترکیب رسوبها استوکیومتری است و حاوی یک مول یون پتاسیم یا آمونیوم برای هر مول یون تترافنیل بوران است؛ این ترکیبات یونی به سهولت صاف می شوند و می توان آنها را در $105^\circ C$ تا $120^\circ C$ به وزن ثابت رساند. تنها جیوه (II)، روبیدیم و سزیم تداخل می کنند و باید قبل از عمل حذف شوند.

۵۶-۳. تجزیه گروههای عاملی آلی

چند واکنشگر به طور گزینشی با برخی از گروههای عاملی آلی واکنش می دهند و لذا می توان آنها را برای تعیین اکثر ترکیبات حاوی این گروهها به کار برد. فهرستی از واکنشگرهای گروه عاملی وزن سنجی در جدول ۴-۶ داده شده است. بسیاری از واکنشهای نشان داده شده را می توان برای کاربردهای حجم سنجی و طیف نورسنجی نیز به کار برد.

۵۶-۴. روشهای تبخیر

متداولترین دو روش وزن سنجی مبتنی بر تبخیر، روشهای برای آب و کربن دیوکسید هستند. آب به طور کمی به وسیله اشتعال از بسیاری از نمونههای معدنی حذف می شود. در تعیین مستقیم، آب را روی هر یک از چند عامل خشککن جامد جمع آوری و جرم آن را از روی افزایش جرم عامل خشککن تعیین می کنند.

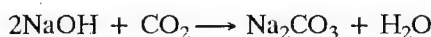
واکنش و محصول توزین شده *	اساس روش	گروه عاملی
$RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow$ $R-CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s) + H_2O$ <p>به همین نحو واکنش می دهد (دهد)</p>	جرم رسوب با ۲، ۴ - دی نیتروفنیل هیدرازین	کربنیل
$ArCHO \xrightarrow[230^\circ C]{CuCO_3} Ar + CO_2(g)$	جرم CO_2 تشکیل شده	کربنیل آروماتیک
$ROCH_3 + HI \longrightarrow ROH + CH_3I$ $RCOOCH_3 + HI \longrightarrow RCOOH + CH_3I$ $ROC_2H_5 + HI \longrightarrow ROH + C_2H_5I$ $RNO_2 + 3/2Sn(s) + 6H^+ \longrightarrow RNH_2 + 3/2Sn^{4+} + 2H_2O$ $RN = NR' + 2Cu(s) + 4H^+ \longrightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$	جرم AgI تشکیل شده بعد از تقطیر و تجزیه C_2H_5I یا CH_3I اتلاف جرم Sn اتلاف جرم Cu	متوکسیل و اتوکسیل نیتری آروماتیک آزو
$ROP(OH)_2 + Ba^{2+} \longrightarrow ROPO_2Ba(s) + 2H^+$ $RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \longrightarrow ROH + BaSO_4(s) + N_2 + 2H^+$ $3ROSOH + Fe^{3+} \longrightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$ $(ROSO)_3Fe \xrightarrow{O_2} CO_2 + H_2O + SO_2 + Fe_2O_3(s)$	جرم نمک Ba جرم $BaSO_4$ بعد از اکسایش با HNO_2 جرم Fe_2O_3 بعد از اشتعال $Fe(III)$ سولفات	فسفات سولفامیک اسید سولفینیک اسید

* خطی زیر جرم توزین شده کشیده شده است.

روش غیرمستقیمی که در آن مقدار آب با اتلاف جرم نمونه طی گرمادادن تعیین می شود، کمتر رضایت بخش است، زیرا باید فرض کرد که آب تنها جزء تبخیر شده است. این فرض اغلب نادرست است، زیرا گرمادادن بسیاری از اجسام به تجزیه آنها و در نتیجه به تغییری در جرم، بدون توجه به وجود آب، منجر می شود. با وجود این، روش غیرمستقیم کاربرد گسترده ای برای تعیین آب در بازرگانی دارد. مثلاً، یک دستگاه نیم خودگردان برای تعیین نم در دانه های حبوبات را می توان خریداری کرد. این دستگاه متشکل از یک ترازوی سکودار است که روی آن ۱۰ g نمونه با یک لامپ زیر قرمز گرما داده می شود. درصد باقیمانده مستقیماً خوانده می شود.

دستگاههای خودکار برای تعیین روزمره آب در محصولات مختلف کشاورزی و بازرگانی توسط چند سازنده دستگاه به فروش می رسند.

کربناتها معمولاً با اسیدها تجزیه می شوند تا کربن دیوکسید به دست دهند که به آسانی با گرما از محلول خارج می شود (مثال ۶-۲ را ببینید). مانند تجزیه مستقیم برای آب، جرم کربن دیوکسید از افزایش در جرم یک جاذب جامد به دست می آید. آسکاریت II، که متشکل از سدیم هیدروکسید روی یک سیلیکات نالیفی است، کربن دیوکسید را با واکنش زیر نگه می دارد



لوله جاذب همچنین باید حاوی یک عامل خشک کن باشد تا از اتلاف آب متصاعد شده جلوگیری کند.

سولفیدها و سولفیتها را نیز می توان با تبخیر تعیین کرد. هیدروژن سولفید یا گوگرد دیوکسید متصاعد شده از نمونه بعد از عمل با اسید روی یک جاذب مناسب جمع آوری می شود. در نهایت، روش کلاسیک برای تعیین کربن و هیدروژن در ترکیبات آلی یک روش وزن سنجی است که در آن محصولات احتراق (CO_2 و H_2O) به طور گزینشی روی جاذبهای توزین شده جمع آوری می شوند. افزایش در جرم به عنوان یک پارامتر تجزیه ای به کار گرفته می شود.

۶. ۵. سوالات و مسائل

۱-۶. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید:

* (الف) رسوب کلوییدی و بلوری

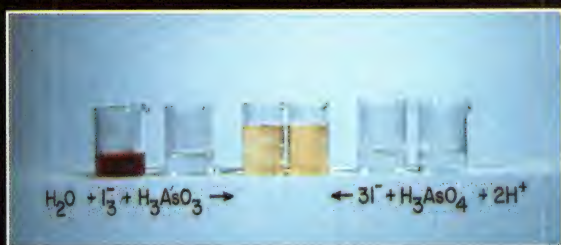
(ب) واکنشگرهای رسوب دهنده ویژه و گزینشی

* (ج) رسوبگیری و هم رسوبی

* پاسخ مسائل ستاره دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

صفحه رنگی ۱

تبادل شیمیایی ۱: واکنش بین ید و آرسنیک (III) در $\text{pH} = ۷$
(الف) یک میلی مول I_3^- به یک میلی مول H_2AsO_3 افزوده شده است.
(ب) سه میلی مول I^- به یک میلی مول H_2AsO_4 افزوده شده است (بخش ۳ - ب - ۱ را ببینید).

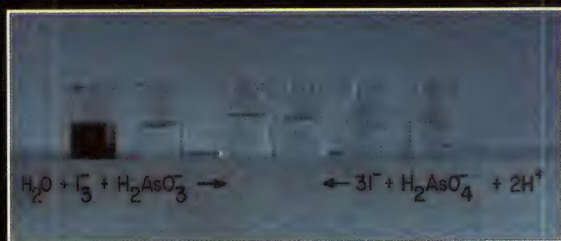


(الف)

(ب)

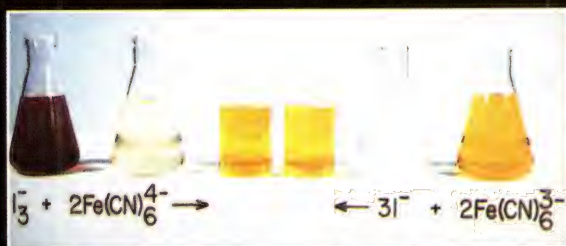
صفحه رنگی ۲

تبادل شیمیایی ۲: همان واکنش در صفحه رنگی $\text{pH} = ۷.۱۶$
انجام شده است (بخش ۳ - ب - ۱ را ببینید).



صفحه رنگی ۳

تبادل شیمیایی ۳: واکنش بین ید و فروسیانید. (الف) یک میلی مول I_3^- به دو میلی مول Fe(CN)_6^{4-} افزوده شده است.
(ب) سه میلی مول I^- به دو میلی مول Fe(CN)_6^{3-} افزوده شده است (بخش ۳ - ب - ۱ را ببینید).



(الف)

(ب)

صفحه رنگی ۴

اثر یون مشترک. لوله آزمایش در سمت چپ حاوی محلول سیرشده ای از نقره استات، AgOAc است. تعادل زیر در لوله آزمایش برقرار می شود:



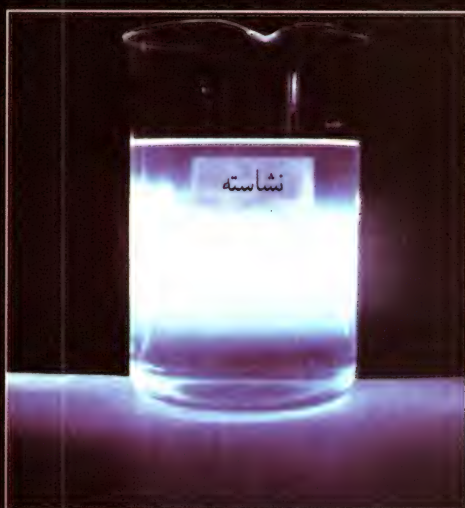
هنگامی که AgNO_3 به لوله آزمایش اضافه شود، تعادل به سمت چپ جابه جا می شود تا به طوری که در لوله آزمایش سمت راست نشان داده شده است، AgOAc بیشتری تشکیل دهد (بخش ۳ - ب - ۳ را ببینید).





صفحه رنگی ۵

تبلور سدیم استات از محلول سیرشده (بخش ۶ الف - ۱).



صفحه رنگی ۶

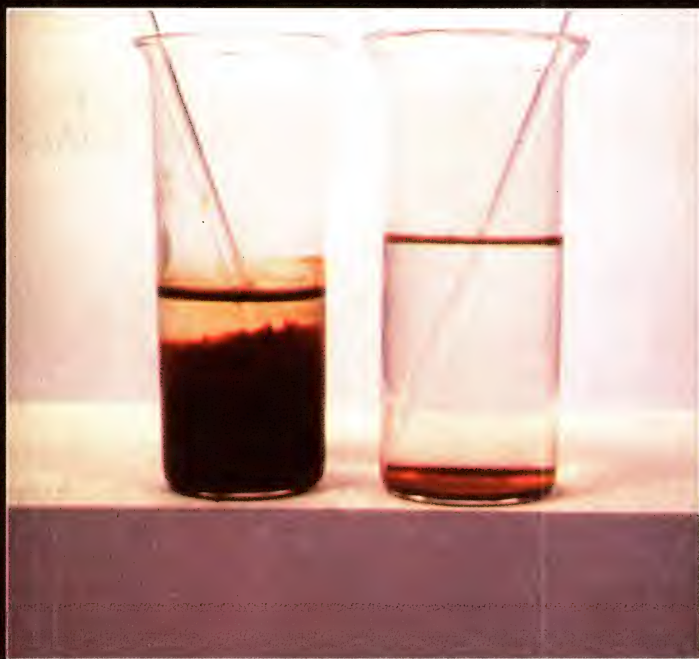
اثر تیندال (یادداشت در صفحه ۱۵ را ببینید).



صفحه رنگی ۸

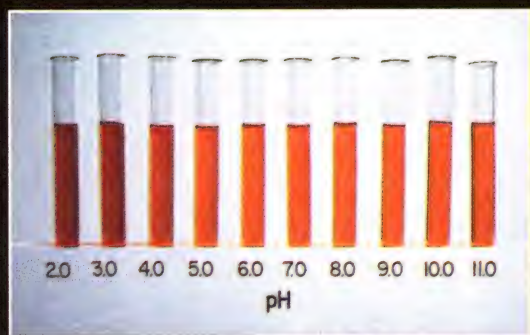
هنگامی که دی‌متیل گلی‌اکسیم به محلول کمی بازی از $\text{Ni}^{2+}(\text{aq})$ اضافه شود، نشان داده شده در بالا.

رسوب قرمز روشن $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ تشکیل می‌شود که در بشر پایین نشان داده شده است (بخش ۶-د-۲).

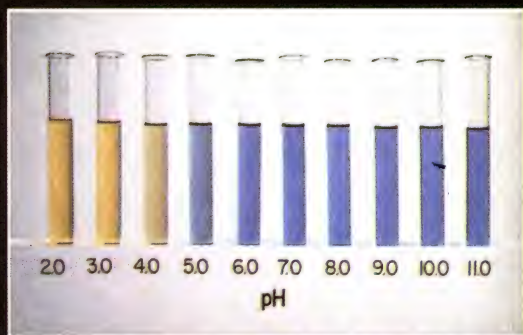


صفحه رنگی ۷

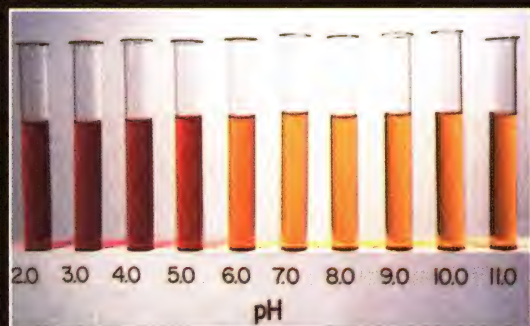
رسوبگیری $1.0 \times 10^{-4} \text{g}$ از $\text{Fe}(\text{III})$ با NH_3 (چپ) و رسوبگیری همگن همان مقدار از آهن با اوره (راست) (بخش ۶-الف-۵ را ببینید).



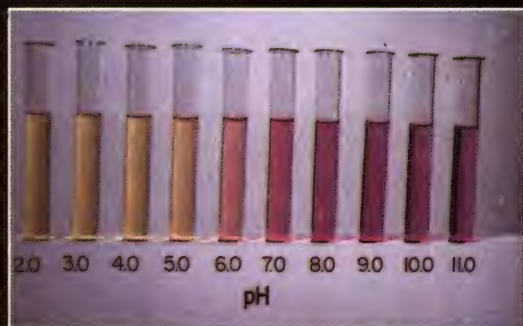
نارنجی متیل (۳٫۱ تا ۴٫۴)



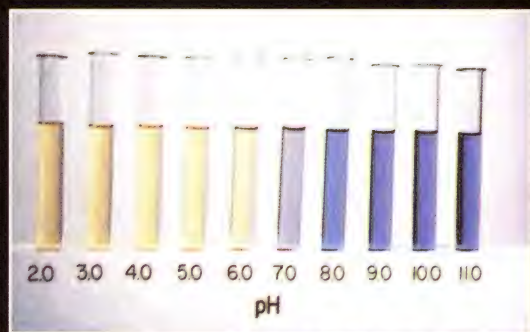
سبز برموکروزول (۳٫۸ تا ۵٫۴)



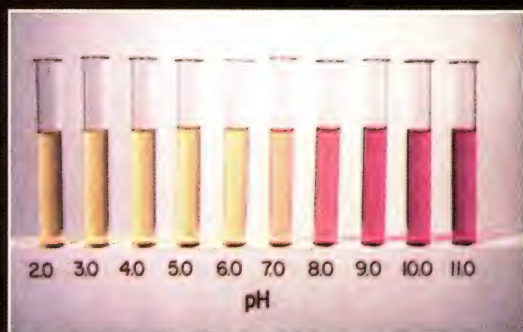
قرمز متیل (۴٫۲ تا ۶٫۳)



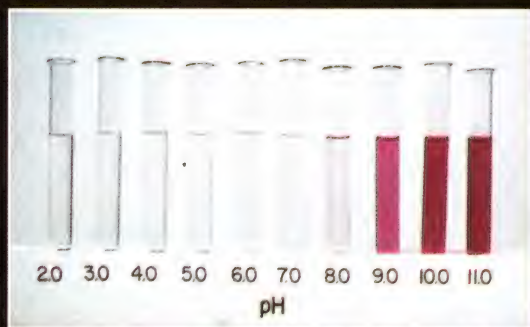
قرمز کلروفنول (۵٫۲ تا ۸٫۸)



آبی برموتیمول (۶٫۰ تا ۷٫۶)



قرمز کروزول (۷٫۲ تا ۸٫۷)



فئول فتالین (۸٫۳ تا ۱۰٫۰)

صفحه رنگی ۹

شناساگرهای اسید-باز و گستره تغییر رنگ pH آنها
(بخش ۱۰ الف - ۲)

صفحه رنگی ۱۰



(الف) (ب) (ج) (د)

تعیین نقره‌سنجی کلرید: روش فاجانز (بخش ۱۳ ب - ۱).
(الف) ۲'، ۷' - دی‌کلرو فلوئوروسین؛ (ب) همان، به
اضافه ۱ mL از $10^{-4} M Ag^+$ به عدم وجود رسوب
توجه کنید؛ (ج) همان، به اضافه $AgCl$ و اضافی Cl^- ؛
(د) به اضافه $AgCl$ و اولین اضافی جزئی از Ag^+ .

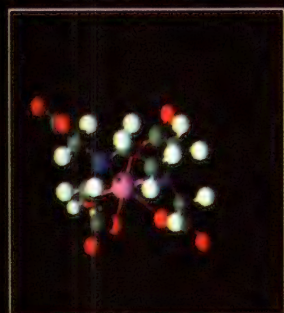
صفحه رنگی ۱۱



(الف) (ب) (ج) (د)

در (ج) و (د) $AgCl$ منعقد شده است. توجه کنید که در
(د) رنگینه روی رسوب به پایین حمل شده است و محلول
روی رسوب زلال است، در حالی که در (ج) رنگینه در
محلول باقی می‌ماند (بخش ۱۳ ب - ۱).

صفحه رنگی ۱۳



صفحه رنگی ۱۲

الگوی یک کی لیت کاتیون/
EDTA (بخش ۱۲ ب - ۲).



کاهش نقره (I) به وسیله
واکنش مستقیم با مس:
«درخت نقره»
(بخش ۱۵ الف - ۲).

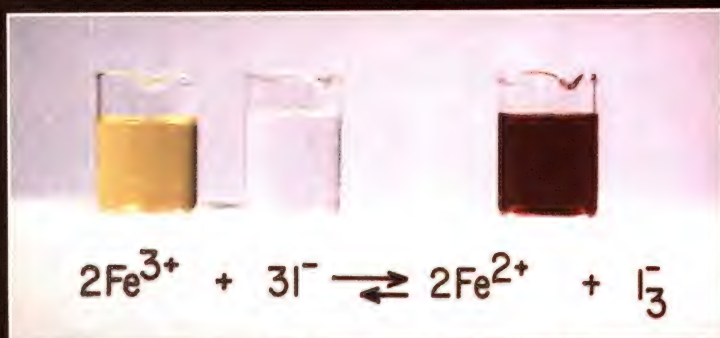
صفحه رنگی ۱۴



کاهش نقره (I) به وسیله مس در یک سلول
الکتروشیمیایی (بخش ۱۵ الف - ۲).

صفحه رنگی ۱۵

واکنش بین آهن (III) و ید (یادداشت در صفحه ۲۳ را ببینید).



(الف) (ب) (ج) (د)

صفحه رنگی ۱۶

نقطه پایانی نشاسته/ید (بخش ۱۷ ب-۲):
(الف) محلول ید؛ (ب) همان، چند قطره قبل از نقطه هم‌ارزی؛ (ب) همان، چند قطره پیش از نقطه هم‌ارزی؛ (ج) همان مانند (ب)، با افزایش نشاسته؛ (د) مانند (ج) در نقطه هم‌ارزی (بخش ۱۷ ب-۲).



(الف) (ب) (ج) (د)



صفحه رنگی ۱۷

وابستگی به زمان واکنش بین پرمنگنات و اکسالات (بخش ۱۷ ج-۱).

(د) والختی و لخته شدن

* (ه) احتباس و تشکیل بلور مختلط

(و) هسته‌زایی و رشد ذره

۲-۶. موارد زیر را تعریف کنید:

* (الف) هضم

(ب) جذب سطحی

* (ج) رسوبگیری مجدد

(د) رسوبگیری از محلول همگن

* (ه) لایه مضاعف الکتریکی

(و) مساحت سطح ویژه

(ز) ابرسیری نسبی

* ۳-۶. مشخصات ساختاری یک عامل کی‌لیت‌ساز چیست؟

۴-۶. چگونه ابرسیری نسبی را می‌توان طی تشکیل رسوب تغییر داد؟

* ۵-۶. یک محلول آبی حاوی NaNO_3 و KSCN است. یون تیوسیانات با افزایش AgNO_3

به‌صورت AgSCN رسوب داده می‌شود. بعد از اینکه مقدار اضافی از واکنشگر

رسوب‌دهنده اضافه شد،

(الف) بار روی سطح ذرات کلوییدی لخته‌شده چیست؟

(ب) منع بار چیست؟

(ج) چه یونهایی در لایه یونی مخالف غالب‌اند؟

۶-۶. به‌طور اختصار شرح دهید که چرا AgCl تولیدشده در تعیین وزن سنجی نقره در مقایسه

با AgCl تولیدشده در تعیین وزن سنجی کلرید ذاتاً خالص‌تر است.

* ۷-۶. والختی چیست و چگونه از آن جلوگیری می‌شود؟

۸-۶. یک روش رسوبگیری برای جداسازی K^+ از Na^+ و Li^+ پیشنهاد کنید.

۹-۶. روشی برای رسوبگیری همگن کاتیونهای زیر پیشنهاد کنید:

* (الف) Al^{3+} از محلولی که حاوی Na^+ نیز هست.

(ب) Ni^{2+} از محلولی که حاوی Cu^{2+} نیز هست.

* (ج) Pb^{2+} از محلولی که حاوی Ba^{2+} نیز هست.

(د) Cu^{2+} از محلولی که حاوی Ca^{2+} نیز هست.

۱۰-۶. فرمولهای شیمیایی را برای تولید ضریب استوکیومتری لازم جهت بیان نتایج یک

تجزیه وزن‌سنجی برحسب جسم طرف راست، در صورتی که شکل توزین جسم طرف

چپ باشد، به کار برید.

مورد نظر	توزین	مورد نظر	توزین
* (الف) CO_2	BaCO_3	(و) UO_2	U_3O_8
(ب) Mg	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	* (ز) $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Cl}_2$	AgCl
* (ج) K_2O	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BK}$	(ح) $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co_3O_4
(د) Bi	Bi_2O_3	* (ط) $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	H_2O
* (هـ) H_2S	CdSO_4	* (ی) $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PbClF

۱۱-۶. به اختصار شرح دهید که چرا کوچکترین ضریب استوکیومتری همراه با رسوبی است که بزرگترین جرم را برای یک جرم معین آنالیت به دست می دهد.

* ۱۲-۶. چه جرمی از Ag_2CrO_4 را می توان از $\text{g } ۱۲۰۰$

(الف) AgNO_3 و (ب) K_2CrO_4 تولید کرد؟

۱۳-۶. چه جرمی از $\text{Mg}(\text{OH})_2$ را می توان از $\text{g } ۷۵۰$ از مواد زیر تولید کرد

(الف) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ؟ (ب) MgCl_2 ؟

۱۴-۶. چه جرمی از AgCl را می توان از $\text{g } ۴۰۰$ ر نمونه ای که عیار آن $\% ۴۱.۳$ است تولید کرد

* (الف) KCl ؟ (ب) MgCl_2 ؟ . * (ج) FeCl_3 ؟

* ۱۵-۶. حاصلضرب انحلال پذیری برای AgIO_3 و $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ به ترتیب $۱۰^{-۸} \times ۳۰$ و

$۱۰^{-۱۰} \times ۳۲$ است. چه ترکیبی بیشتر حل می شود و چه مقدار؟

۱۶-۶. حاصلضرب انحلال پذیری PbI_2 و PbSO_4 به ترتیب $۱۰^{-۹} \times ۷.۹$ و $۱۰^{-۸} \times ۱.۶$

است. چه ترکیبی انحلال پذیرتر است و چه مقدار؟

۱۷-۶. چه جرمی از CO_2 از $\text{g } ۱۲۰۴$ ر نمونه که نسبت به MgCO_3 ، $\% ۳۶.۰$ و نسبت به

K_2CO_3 ، $\% ۴۴.۰$ جرمی است، متصاعد می شود؟

* ۱۸-۶. یک حجم ۵۰ میلی لیتری از یک محلول حاوی $\text{g } ۲۰۰$ از $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با

$\text{mL } ۵۰$ از یک محلول حاوی $\text{g } ۳۰۰$ از NaIO_3 مخلوط می شود. فرض کنید که

انحلال پذیری $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ در آب بسیار ناچیز است. موارد زیر را حساب کنید.

(الف) جرم رسوب $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ را

(ب) جرم ترکیب واکنش نکرده را که در محلول باقی می ماند.

۱۹-۶. هنگامی که یک حجم ۱۰۰ میلی لیتری از یک محلول حاوی $\text{g } ۵۰۰$ از AgNO_3 با

$\text{mL } ۱۰۰$ از یک محلول حاوی $\text{g } ۳۰۰$ از K_2CrO_4 مخلوط شود، رسوب قرمز

روشنی از Ag_2CrO_4 تشکیل می شود.

(الف) با فرض اینکه انحلال پذیری Ag_2CrO_4 ناچیز است، جرم رسوب را محاسبه کنید.

(ب) جرم جزء واکنش نکرده را که در محلول باقی می ماند محاسبه کنید.

* ۲۰-۶. از عمل $g\ 4000$ نمونه ناخالص پتاسیم کلرید با مقداری اضافی از $AgNO_3$ ، $g\ 7332$ از رسوب $AgCl$ تشکیل می‌شود. درصد KCl در نمونه را حساب کنید.

۲۱-۶. آلومینیم در نمونه 120 گرمی از آمونیوم آلومینیم سولفات با محصول آبی آمونیاک به صورت $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ آبدار رسوب داده شد. رسوب صاف و در $1000^\circ C$ مشتعل شد تا Al_2O_3 بی‌آب به دست دهد که وزن آن $g\ 1798$ بود. نتایج را به صورتهای زیر بیان کنید:

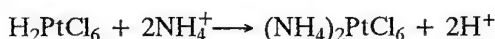
(الف) درصد $NH_4Al(SO_4)_2$ (ب) درصد Al_2O_3 (ج) درصد Al

* ۲۲-۶. نمونه 1799 گرمی از یک ترکیب آلی در جریانی از اکسیژن سوخته و CO_2 تولیدشده در محلولی از باریم هیدروکسید جمع‌آوری شد. در صورتی که $g\ 5613$ از $BaCO_3$ تشکیل شود، درصد کربن در نمونه را حساب کنید.

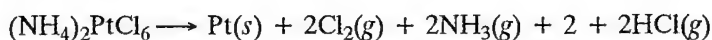
۲۳-۶. نمونه 7406 گرمی از مگنزیت ناخالص، $MgCO_3$ ، با HCl تجزیه شد؛ CO_2 آزادشده روی کلسیم اکسید جمع‌آوری شد که اضافه وزنی برابر $g\ 1881$ به دست آمد. درصد منیزیم در نمونه را حساب کنید.

۲۴-۶. هیدروژن سولفید در نمونه 50 گرمی از نفت خام به وسیله تقطیر حذف و در محلولی از $CdCl_2$ جمع‌آوری شد. سپس رسوب CdS صاف، شسته و به $CdSO_4$ مشتعل شد. در صورتی که $g\ 808$ از $CdSO_4$ بازیابی شود، درصد H_2S در نمونه را حساب کنید.

* ۲۵-۶. نیتروژن آمونیاکی را می‌توان در اثر عمل نمونه با کلروپلاتینیک اسید تعیین کرد؛ محصول آمونیوم کلروپلاتینات کم محلول است:



رسوب در اثر اشتعال تجزیه می‌شود و پلاتین فلزی و محصولات گازی به دست می‌دهد.



در صورتی که یک نمونه 2213 گرمی معادل $g\ 5881$ پلاتین به دست دهد، درصد آمونیاک را محاسبه کنید.

* ۲۶-۶. گوگرد در یک نمونه متشکل از 8 قرص داروی خواب‌آور کاپتودیامین، $C_{21}H_{29}NS_2$ ($g/mol\ 3596$)، به سولفات تبدیل و به طریقه وزن‌سنجی تعیین شد. جرم میانگین کاپتودیامین را در صورتی که $g\ 3343$ از $BaSO_4$ بازیابی شود، محاسبه کنید.

۲۷-۶. جیوه در یک نمونه 7152 گرمی با مقداری اضافی از پاراپریدیک اسید، H_5IO_6 ، رسوب داده شد:



رسوب صاف، تا عاری شدن از عامل رسوب‌دهنده شسته، خشک و توزین شد که 340.8 g به دست آمد. درصد Hg_2Cl_2 در نمونه را محاسبه کنید.

*۲۸-۶. فسفر در یک نمونه 2374 g گرمی به صورت $12 \text{ MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ کم محلول رسوب داده شد. این رسوب صاف، شسته و سپس مجدداً در اسید حل شد. در اثر عمل محلول حاصل با مقدار اضافی از Pb^{2+} ، 2752 g از PbMoO_4 تشکیل می‌شود. نتایج این تجزیه را برحسب درصد P_2O_5 بیان کنید.

*۲۹-۶. یک قسمت 647 g گرمی از منگنز دیوکسید به یک محلول اسیدی که در آن 1402 g نمونه حاوی کلرید حل شده بود اضافه شد. در اثر واکنش زیر کلر متصاعد شد:



بعد از کامل شدن واکنش، اضافی MnO_2 با صاف کردن جمع‌آوری، شسته و توزین شد که 3521 g به دست آمد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد آلومینیم کلرید بیان کنید.

*۳۰-۶. نیتروبنزن، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (123.11 g/mol) با قلع فلزی به‌طور کمی به آنیلین $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (93.12 g/mol) تبدیل می‌شود:



نمونه 5078 g گرمی از نیتروبنزن ناخالصی با 1044 g از قلع مورد عمل قرار گرفت. بعد از کامل شدن واکنش، 338 g باقیمانده به دست آمد. درصد نیتروبنزن در نمونه را محاسبه کنید.

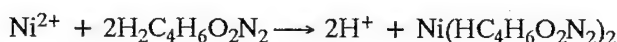
*۳۱-۶. در نظر است یک سری از نمونه‌های سولفات توسط رسوب‌گیری به‌صورت BaSO_4 تجزیه شوند. در صورتی که بدانیم محتوای سولفات در این نمونه‌ها در گستره بین 20% و 55% قرار دارد، حداقل جرم نمونه برداشته شده چه باید باشد تا مطمئن شویم که جرم رسوب کمتر از 300 g تولید نخواهد شد؟ اگر این مقدار نمونه برداشته شود، ماکسیمم جرم رسوب مورد انتظار چه خواهد بود؟

*۳۲-۶. موفقیت یک کاتالیزگر ویژه تا حد زیادی به محتوای زیرکونیم آن بستگی دارد. ماده شروع‌کننده بر روی این جسم به صورت پیمانه‌ای دریافت شد که عیاری بین 68% و 84% دارد. تجزیه روزمره مبتنی بر رسوب‌گیری AgCl عملی است؛ مشخص شده است که هیچ منبع دیگری از یون کلرید بجای ZrCl_4 در نمونه وجود ندارد. (الف) چه جرمی از نمونه باید برداریم تا مطمئن شویم که وزن رسوب AgCl حداقل 400 g باشد؟

(ب) در صورتی که این جرم نمونه را به کار بریم، حداکثر جرم AgCl مورد انتظار در این تجزیه چیست؟

(ج) برای ساده سازی محاسبات، برای اینکه درصد ZrCl_4 ۱۰۰ برابر جرم AgCl تولید شده شود، چه جرمی از نمونه باید برداشته شود؟

۳۳-۶. افزایش دی متیل گلی اکسیم، $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ ، به یک محلول حاوی نیکل (II) به یک رسوب منجر شد:



نیکل دی متیل گلی اکسیم رسوبی حجیم است که دستکاری آن با مقدار بیشتر از ۱۷۵ mg مشکل است. مقدار نیکل در یک نوع آلیاژ آهنربای دائم در گستره ۲۴٪ و ۳۵٪ قرار دارد. در تجزیه این آلیاژها برای محتوای نیکل آنها، جرم نمونه را که نباید از مقدار بالا فراتر رود، محاسبه کنید.

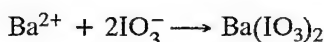
*۳۴-۶. نمونه ۰۶۴۰۷ گرمی حاوی یونهای کلرید و یدید، 0.4430 g رسوب نقره هالید به دست داد. سپس این رسوب به شدت در جریانی از گاز Cl_2 گرما داده شد تا AgI به AgCl تبدیل شود؛ پس از کامل شدن این عمل، وزن رسوب 0.3181 g بود. درصد کلرید و یدید در نمونه را محاسبه کنید.

۳۵-۶. یک نمونه ۰۶۸۸۱ گرمی حاوی منیزیم کلرید و سدیم کلرید در آب کافی حل شد تا 50 mL محلول به دست آید. تجزیه برای محتوای کلرید 0.50 mL ، به تشکیل 0.5923 g از AgCl منجر شد. منیزیم در 0.50 mL دیگر به صورت MgNH_4PO_4 رسوب داده شد؛ در اثر اشتعال 0.1796 g از $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ به دست آمد. درصد $6\text{ H}_2\text{O}$ و MgCl_2 و NaCl در نمونه را محاسبه کنید.

*۳۶-۶. ید در نمونه ای که حاوی کلرید نیز بود توسط عمل با برم اضافی به یدات تبدیل شد:



اضافی برم با جوشاندن محلول خارج شد؛ سپس مقداری اضافی از یون باریم افزوده شد تا یدات را رسوب دهد:



در تجزیه نمونه ۰۲۷۲ گرمی، 0.720 g از باریم یدات به دست آمد. نتایج این تجزیه را به صورت درصد پتاسیم یدید بیان کنید.

۳۷-۶. چند آلیاژ حاوی تنها Ag و Cu با حل کردن مقادیر وزن شده ای در HNO_3 ، وارد کردن

اضافی IO_3^- و رساندن مخلوط صاف‌شده AgIO_3 و $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ به جرم ثابت، تجزیه شدند. با استفاده از داده‌های زیر، درصد ترکیب آلیاژ را محاسبه کنید.

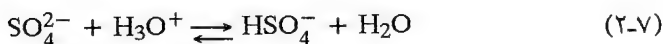
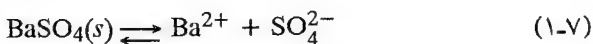
جرم نمونه، g	جرم رسوب، g	
۰٫۲۱۷۵	۰٫۷۳۹۱	*(الف)
۰٫۱۹۴۸	۰٫۷۲۲۵	(ب)
۰٫۲۴۷۳	۰٫۷۴۴۳	*(ج)
۰٫۲۳۸۶	۰٫۹۹۶۲	(د)
۰٫۱۸۶۴	۰٫۸۵۰۶	*(ه)

مراجع

1. C. L. Rulfs, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 11, Chapter 13. New York: Wiley, 1975.
2. H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed., Chapters 8 and 9. New York: Mc Graw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 3, Chapter 27. New York: Wiley, 1983.
3. A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 3, p. 333. New York: Wiley, 1983.
4. L. Gordon, M. L. Salutsky, and H. H. Willard, *precipitation from Homogeneous Solution*. New York: Wiley, 1959.
5. W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis*, 2nd ed. New York: Wiley, 1986. W. F. Hillebrand, g. E. F. Lundell, H. A. Bright, and J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. New York: Wiley, 1953.

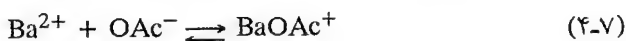
کاربرد محاسبات تعادلی در سیستمهای پیچیده

محلولهای آبی که در آزمایشگاهها با آنها سر و کار داریم اغلب حاوی چند گونه‌اند که با یکدیگر و آب واکنش می‌دهند و دو یا چند تعادل به دست می‌دهند که همزمان عمل می‌کنند. مثلاً، هنگامی که آب با باریم سولفات کم محلول سیر شود، سه تعادل برقرار می‌شود:



در صورتی که یون هیدرونیوم به این سیستم اضافه شود، تعادل دوم به وسیله اثر یون مشترک به سمت راست جابه‌جا می‌شود. کاهش حاصل در غلظت سولفات باعث می‌شود که تعادل اول نیز به سمت راست جابه‌جا شود و لذا انحلالپذیری باریم سولفات را زیاد کند.

انحلالپذیری باریم سولفات همچنین هنگامی زیاد می‌شود که یونهای استات به یک تعلیق آبی از باریم سولفات اضافه شود، زیرا یونهای استات بر طبق واکنش نشان داده شده در زیر تمایل دارند با یونهای باریم یک کمپلکس انحلالپذیر تشکیل دهند.



مجدداً، افزایش یون استات باعث می‌شود که هم این تعادل و هم تعادل انحلالپذیری به سمت راست جابه‌جا شود و لذا باعث افزایش انحلالپذیری شود.

در صورتی که مایل باشیم انحلالپذیری باریم سولفات را در یک سیستم حاوی یونهای هیدرونیوم و استات محاسبه کنیم، باید نه تنها انحلالپذیری باریم سولفات، بلکه سه تعادل دیگر

را نیز در نظر گیریم. با این حال در می‌یابیم که کاربرد چهار رابطه ثابت تعادل برای محاسبه انحلالپذیری، در مقایسه با روش ساده‌ای که در مثالهای ۳-۳، ۳-۴ و ۳-۵ نشان دادیم، بسیار مشکلتر و پیچیده‌تر است. برای حل این نوع مسئله، مفید است یک راه سیستماتیک به کار گیریم که در بخش بعدی تشریح خواهد شد. سپس این روش را برای نشان دادن اثر pH و تشکیل کمپلکس بر انحلالپذیری رسوبهای تجزیه‌ای نوعی به کار می‌بریم. در فصلهای بعدی همین روش سیستماتیک را برای حل مسائل شامل تعادل‌های چندگانه از چند نوع به کار خواهیم برد.

۷ الف. روش سیستماتیک برای حل مسائل چند تعادلی

حل یک مسئله چند تعادلی نیاز به این دارد که برابر با تعداد شرکت‌کننده در سیستم مورد بررسی معادله مستقل بنویسیم. مثلاً، چنانچه بخواهیم انحلالپذیری باریم سولفات را در یک محلول اسیدی محاسبه کنیم، باید قادر باشیم غلظت تمام گونه‌های موجود در محلول را حساب کنیم. پنج گونه در محلول وجود دارد: Ba^{2+} ، SO_4^{2-} ، HSO_4^- ، H_3O^+ و OH^- . برای محاسبه دقیق انحلالپذیری باریم سولفات در این محلول، لازم است پنج معادله جبری مستقل حاوی این پنج مجهول بنویسیم و همزمان آنها را حل کنیم.

سه نوع معادله جبری در حل مسائل چند تعادلی به کار گرفته می‌شود: (۱) روابط ثابت تعادل، (۲) معادله‌های موازنه جرم و (۳) یک معادله موازنه بار تک. قبلاً در بخش ۳ ب چگونگی نوشتن روابط ثابت‌های تعادل را نشان دادیم؛ اکنون توجه خود را به نوشتن دو نوع دیگر معادله معطوف می‌کنیم.

جمله «معادله موازنه جرم» گرچه بسیار به کار می‌رود، ولی گمراه‌کننده است، زیرا چنین معادلاتی به جای جرم واقعاً براساس موازنه غلظتها استوارند.

۷ الف - ۱. معادلات موازنه جرم

معادلات موازنه جرم، روابط تعادلی گونه‌های مختلف را در یک محلول را به یکدیگر و به غلظت تجزیه‌ای حل‌شده‌های مختلف ارتباط می‌دهند. این معادلات از اطلاعات درباره چگونگی تهیه محلول و از دانش برقراری تعادلها در محلول به دست می‌آیند.

مثال ۷-۱

روابط موازنه جرم را برای محلول 0.100 M و 0.010 M از HCl که در حال تعادل با اضافی BaSO_4 است، بنویسید.

با توجه به دانش کلی خود از رفتار محلولهای آبی، می‌توان معادلاتی برای سه تعادلی که باید

در این محلول وجود داشته باشند، نوشت. این معادلات به صورت معادلات ۱-۷، ۲-۷ و ۳-۷ داده شده است.

از آنجا که تنها منبع برای دو گونه سولفات، BaSO_4 حل شده است، لذا می توان نوشت

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-]$$

با توجه به اینکه یون هیدرونیوم هم از تفکیک HCl و هم از تفکیک آب تولید می شود، می توان یک رابطه موازنه جرم دوم نیز نوشت. لذا،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-] = 0.0100 + [\text{OH}^-]$$

در اینجا، عبارت دوم در سمت راست معادله غلظت یونهای هیدرونیوم حاصل از تفکیک آب را به حساب می آورد.

در صورتی که $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}$ غلظت یون هیدرونیوم حاصل از تفکیک HCl و $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ غلظت یون هیدرونیوم حاصل از تفکیک آب باشد، در این صورت داریم

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{کل}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$$

ولی

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}} = c_{\text{HCl}}$$

و

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]$$

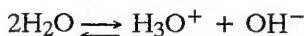
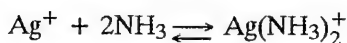
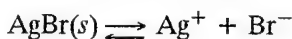
لذا

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} + [\text{OH}^-]$$

مثال ۲-۷

روابط موازنه جرم را برای سیستم تشکیل شده هنگام سیرشدن محلول NH_3 ۰.۰۱۰ M با AgBr بنویسید.

در اینجا، معادله ها برای تعادلهای مربوط در محلول عبارت اند از



از آنجا که تنها منبع Br^- و Ag^+ و $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ است و چون یونهای نقره و برمید با نسبت ۱ به ۱ در ماده شروع‌کننده وجود دارند، نتیجه می‌شود که یک معادله موازنه جرم به صورت زیر است

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{Br}^-]$$

که در آن عبارتهای در گروه غلظتهای مولار گونه‌ها هستند. همچنین می‌دانیم که تنها منبع گونه‌های حاوی آمونیاک، NH_3 ۰.۱۰ M است. بنابراین،

$$c_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.10$$

با توجه به دو تعادل آخر، می‌بینیم که به ازای هر NH_4^+ و هر یون هیدرونیوم، یک یون هیدروکسید تشکیل می‌شود. بنابراین

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

۲-الف - ۲. معادله موازنه بار

می‌دانیم الکترولیتها از نظر الکتریکی خنثی هستند، گرچه ممکن است حاوی چند میلیون یون باردار باشند. محلولها به این دلیل خنثی هستند که غلظت مولار بار مثبت در یک محلول الکترولیت همیشه برابر غلظت مولار بار منفی است. یعنی برای هر محلول حاوی الکترولیت، می‌توان نوشت

$$\text{تعداد مولهای بار منفی بر لیتر} = \text{تعداد مولهای بار مثبت بر لیتر}$$

این معادله وضعیت موازنه بار را به نمایش می‌گذارد و معادله موازنه بار نامیده می‌شود. برای مفید بودن در محاسبات تعادلی، برابری را باید برحسب غلظتهای مولار گونه‌های باردار در محلول بیان کرد.

چه مقدار بار توسط ۱ مول Na^+ در یک محلول شرکت می‌کند؟ چه مقدار توسط ۱ مول Mg^{2+} یا ۱ مول PO_4^{3-} ؟ غلظت بار شرکت‌کننده در یک محلول توسط یک یون برابر است با غلظت مولار آن یون ضربدر بار آن یون. لذا، غلظت مولار بار مثبت در یک محلول مربوط به وجود یونهای سدیم به صورت زیر است:

$$\frac{\text{مول بار مثبت}}{L} = \frac{1 \text{ مول بار مثبت}}{\text{مول } \text{Na}^+} \times \frac{\text{مول } \text{Na}^+}{L} = 1 \times [\text{Na}^+]$$

غلظت بار مثبت مربوط به یونهای منیزیم چنین است

$$\frac{\text{مول بار مثبت}}{L} = \frac{\text{۲ مول بار مثبت}}{\text{مول } \text{Mg}^{2+}} \times \frac{\text{مول } \text{Mg}^{2+}}{L} = ۲ \times [\text{Mg}^{2+}]$$

لذا هر مول یون منیزیم ۲ مول بار مثبت را در محلول شرکت می‌دهد. برای یون فسفات نیز می‌توان نوشت

$$\frac{\text{مول بار منفی}}{L} = \frac{\text{۳ مول بار منفی}}{\text{مول } \text{PO}_4^{3-}} \times \frac{\text{مول } \text{PO}_4^{3-}}{L} = ۳ \times [\text{PO}_4^{3-}]$$

حال چگونگی نوشتن معادله موازنه بار را برای محلول ۰.۱۰۰ M محلول سدیم کلرید بررسی می‌کنیم. بارهای مثبت در این محلول به وسیله Na^+ از حل شده و H_3O^+ از تفکیک آب تأمین می‌شوند. بارهای منفی از Cl^- و OH^- می‌آیند. مولاریته بارهای مثبت و منفی به صورت زیر است

$$\text{مول بار مثبت} = [\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = ۰.۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

$$\text{مول بار منفی} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = ۰.۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

معادله موازنه بار را با مساوی قراردادن غلظت بارهای مثبت و منفی می‌نویسیم. یعنی

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = ۰.۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

حال محلولی را در نظر می‌گیریم که غلظت تجزیه‌ای منیزیم کلرید آن ۰.۱۰۰ M است. در اینجا، مولاریته بار مثبت و منفی به صورت زیر داده می‌شود

$$\text{مول بار مثبت} = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = ۲ \times ۰.۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

$$\text{مول بار منفی} = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = ۲ \times ۰.۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

در معادله اول، غلظت یونهای منیزیم در دو ضرب شده است (۲ × ۰.۱۰۰)، زیرا ۱ مول از آن یون ۲ مول بار مثبت در محلول شرکت می‌دهد. در معادله دوم، غلظت مولار یون کلرید دو برابر غلظت مولار منیزیم کلرید یا ۲ × ۰.۱۰۰ است. برای به دست آوردن معادله موازنه بار، غلظت بار مثبت را با غلظت بار منفی برابر قرار می‌دهیم تا رابطه زیر به دست آید

$$2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = ۰.۲۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

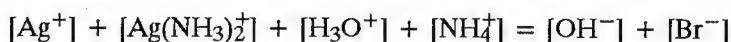
همیشه به خاطر داشته باشید که معادله موازنه بار براساس تساوی غلظت مولار بارها استوار است و برای به دست آوردن غلظت بار یک یون، باید غلظت مولار یون را در بار آن ضرب کنید.

برای یک محلول خنثی، $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ بسیار کوچک و برابرند، لذا معادله موازنه بار را معمولاً می‌توان به صورت زیر ساده کرد

$$2[Mg^{2+}] = [Cl^-] = 0.200$$

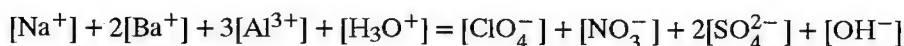
مثال ۳-۷

معادله موازنه بار را برای سیستم در مثال ۷-۲ بنویسید.



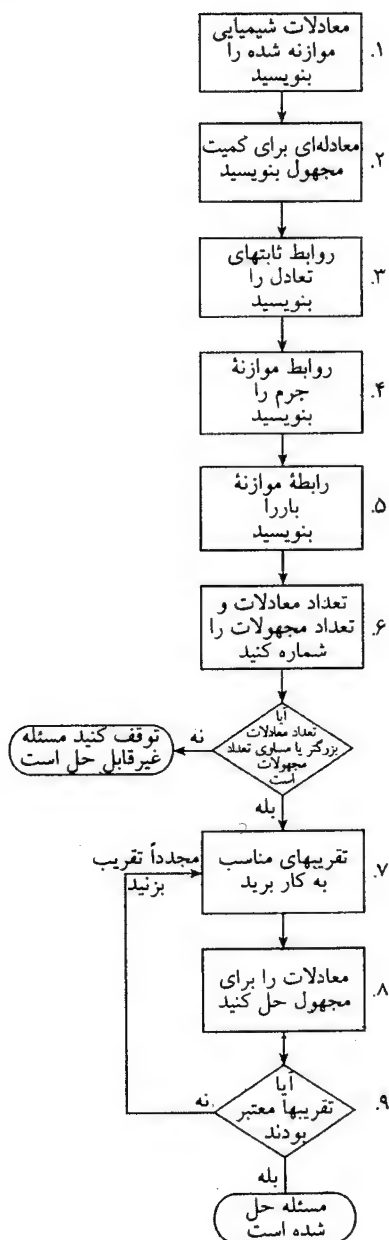
مثال ۴-۷

معادله موازنه بار را برای محلول حاوی $NaCl$ ، $Ba(ClO_4)_2$ و $Al_2(SO_4)_3$ بنویسید.



۷ الف - ۳. مراحل حل مسائل شامل چند تعادل

۱. مجموعه معادله‌های شیمیایی موازنه‌شده را برای تمام تعادل‌های مربوط بنویسید.
۲. کمیتی را که مورد نظر است برحسب غلظت‌های تعادلی بیان کنید.
۳. رابطه ثابت‌های تعادل را برای تمام تعادل‌های نوشته‌شده در مرحله ۱ بنویسید و مقادیر عددی را برای ثابت‌ها در جدول‌های ثابت تعادل پیدا کنید.
۴. روابط موازنه جرم را برای سیستم بنویسید.
۵. در صورت امکان، رابطه موازنه بار را برای سیستم بنویسید.
۶. تعداد غلظت‌های مجهول در معادله‌های مراحل ۳، ۴ و ۵ را شماره کنید و این تعداد را با تعداد معادله‌های مستقل مقایسه نمایید. در صورتی که تعداد معادله‌ها برابر با تعداد مجهول‌ها باشد، مرحله ۷ را انجام دهید. در صورتی که مساوی نباشند، معادله‌های اضافی دیگری لازم است. در صورتی که نمی‌توانید معادله‌های کافی بنویسید، با توجه به غلظت یک یا چند مجهول، سعی کنید مجهول‌ها را با تقریب‌های مناسب حذف کنید. در صورتی که نمی‌توانید تقریب بزنید، مسئله را نمی‌توان حل کرد.
۷. برای ساده کردن ریاضی، تقریب‌های مناسب بزنید.
۸. معادله‌های ریاضی را برای غلظت‌های تعادلی مورد نیاز حل کنید تا یک جواب موقت بر طبق تعریف مرحله ۲ به دست دهد.
۹. اعتبار تقریب‌های زده‌شده در مرحله ۷ را با استفاده از غلظت‌های موقت محاسبه‌شده در مرحله ۸ واریسی کنید.



شکل ۷-۱. روش سیستماتیک برای حل مسائل چند معادله‌ای

مرحله ۶ به این دلیل بحرانی است که نشان می‌دهد آیا حل دقیق مسئله امکانپذیر است یا نیست. در صورتی که تعداد مجهولها برابر با تعداد معادله‌ها باشد، تنها حل ریاضی مسئله باقی

می‌ماند. یعنی، می‌توانید با اطمینان کامل جوابها را به دست آورید. از طرف دیگر، اگر معادله کافی وجود نداشته باشد، حتی پس از تقریب، باید مسئله را رها کنید.

در برخی از سیستمها، یک معادله موازنه بار نمی‌توان نوشت، نیازی به آن نیست، یا برابر یکی از معادلات موازنه جرم است.

وقت خود را صرف ریاضی محاسبات تعادلی نکنید مگر اینکه مطلقاً مطمئن باشید معادله‌های مستقل کافی برای حل مسئله در اختیار دارید.

۷ الف - ۴. استفاده از تقریب در حل محاسبات تعادلی

هنگامی که مرحله ۶ روش سیستماتیک کامل شد، یک مسئله ریاضی برای حل چند معادله همزمان غیرخطی خواهیم داشت. این کار اغلب مشکل، خسته‌کننده و وقتگیر است، مگر اینکه یک برنامه رایانه‌ای مناسب در دسترس باشد، یا اینکه تقریبهایی بتوان به کاربرد تا تعداد مجهولها و معادله‌ها را کاهش دهند. در این بخش به طور کلی بررسی می‌کنیم که چگونه می‌توان با تقریبهای مناسب معادله‌های توصیف‌کننده روابط تعادلی را ساده کرد.

چند بسته نرم‌افزار برای حل دقیق معادلات همزمان غیرخطی چندگانه اکنون در دسترس است. سه نوع از این برنامه‌ها عبارت است از Mathematica, Mathcad و TK Solver Plus^۱. در صورت در دسترس بودن این گونه نرم‌افزار، مراحل ۷، ۸ و ۹ را می‌توان حذف کرد و نتایج را مستقیماً به دست آورد.

به خاطر داشته باشید که تنها معادله‌های موازنه جرم و موازنه بار را می‌توان ساده کرد، زیرا تنها در این معادله‌ها است که عبارتهای غلظت به جای حاصلضرب یا تقسیم، به صورت جمع یا تفریق ظاهر می‌شوند. همیشه می‌توان فرض کرد که یک یا چند عبارت در مقایسه با سایر عبارتها به حدی کوچکتر است که می‌توان از آن بدون تأثیر قابل توجه بر تساوی صرف‌نظر کرد. این فرض که عبارت غلظت در رابطه ثابت تعادل صفر است، رابطه را بی‌معنی می‌سازد.

تقریبها را تنها می‌توان در معادله‌های موازنه بار و موازنه جرم اعمال کرد؛ هیچ‌گاه در روابط ثابت تعادل اعمال نمی‌شوند.

بسیاری از دانشجویان مرحله ۷ را پردردسر تصور می‌کنند، زیرا از این می‌ترسند که تقریبهای نامعتبر به خطاهای جدی در نتایج محاسبه‌شده آنها منجر شود. چنین ترسهایی بی‌اساس است.

دانشوران با تجربه نیز مانند مبتدیان هنگام اعمال تقریبی که یک محاسبه تعادلی را ساده می‌کند، سردرگم‌اند. با این حال، دانشوران چنین تقریبهایی را بدون ترس اعمال می‌کنند، زیرا می‌دانند که اثرهای یک تقریب نامعتبر هنگام تکمیل محاسبات آشکار خواهند شد. به طور کلی، ابتدا باید از تقریبهای ساده‌سازی استفاده کنید و جوابهای موقتی به دست آورید، حتی اگر در مورد اعتبار تقریبها شک داشته باشید. در صورتی که یک تقریب به یک خطای غیرقابل قبول منجر شد (که به آسانی تشخیص داده می‌شود)، در این صورت یک محاسبه مجدد بدون تقریب معیوب انجام دهید. معمولاً ابتدا به جای انجام یک محاسبه وقتگیرتر و خسته‌کننده‌تر بدون تقریب، بهتر است از یک تقریب مشکوک استفاده کنید.

هیچ‌گاه هنگام کوشش در تقریب‌زدن برای حل یک مسئله تعادلی ترس نداشته باشید. در صورتی که تقریب نامعتبر باشد، به محض اینکه یک جواب تقریبی به دست آمد، از این امر آگاه خواهید شد.

۷. ب. محاسبه انحلالپذیری با روش سیستماتیک

استفاده از روش سیستماتیک در این بخش با مثالهای شامل انحلالپذیری رسوبها تحت شرایط مختلف بررسی می‌شود. در فصلهای بعدی این روش را در سایر تعادلها اعمال می‌کنیم.

۷. ب - ۱. هیدروکسیدهای فلزی

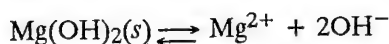
مثالهای ۷-۵ و ۷-۶ شامل محاسبه انحلالپذیری دو هیدروکسید فلزی است. اولی در مقایسه با دومی نسبتاً انحلالپذیر است. این مثالها اهمیت اعمال تقریبها و محاسبات موقتی را در روش سیستماتیک جهت حل مسائل قانون جرم به نمایش می‌گذارند.

مثال ۷-۵

انحلالپذیری مولار $Mg(OH)_2$ در آب را محاسبه کنید.

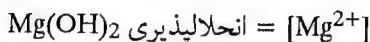
مرحله ۱: تعادلهای مربوط

دو تعادل مورد نیاز عبارت‌اند از:



مرحله ۲: تعریف مجهول

از آنجا که ۱ مول Mg^{2+} برای هر مول $Mg(OH)_2$ حل شده تشکیل می‌شود،



مرحله ۳: روابط ثابت تعادل

$$K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12} \quad (5-7)$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (6-7)$$

مرحله ۴: رابطه موازنه جرم

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (7-7)$$

جمله اول در سمت راست معادله ۷-۷، غلظت یون هیدروکسید حاصل از Mg(OH)_2 حل شده در محلول را نشان می‌دهد و جمله دوم، غلظت یون هیدروکسید حاصل از تفکیک آب است.

معادله ۷-۷ را با استدلال زیر می‌نویسیم. در صورتی که $[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}}$ و $[\text{OH}^-]_{\text{Mg(OH)}_2}$ به ترتیب غلظتهای OH^- تولیدشده از H_2O و Mg(OH)_2 باشند، در این صورت

$$[\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Mg(OH)}_2} = 2[\text{Mg}^{2+}]$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{کل}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{OH}^-]_{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Mg}^{2+}]$$

مرحله ۵: رابطه موازنه بار

$$[\text{OH}^-] = 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

توجه کنید که این معادله برابر معادله ۷-۷ است. معادله‌های موازنه جرم و موازنه بار اغلب برابرنند.

مرحله ۶: تعداد معادله‌های مستقل و مجهولها

سه معادله جبری مستقل (معادله‌های ۷-۵، ۷-۶ و ۷-۷) نوشته‌ایم و سه مجهول $[\text{Mg}^{2+}]$ ، $[\text{OH}^-]$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]$ داریم. بنابراین، مسئله را می‌توان دقیقاً حل کرد.

مرحله ۷: تقریبها

می‌توانیم تنها در معادله ۷-۷ تقریب بزنیم. از آنجا که ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای

$Mg(OH)_2$ نسبتاً بزرگ است، محلول تا حدی بازی است. بنابراین، منطقی است فرض کنیم که $[H_3O^+] < [Mg^{2+}]$. لذا معادله ۷-۷ به صورت زیر ساده می شود

$$2[Mg^{2+}] \cong [OH^-]$$

مرحله ۸: حل معادله ها

جایگزینی معادله ۷-۸ در معادله ۷-۵ می دهد

$$[Mg^{2+}] (2[Mg^{2+}])^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}]^3 = \frac{7.1 \times 10^{-12}}{4} = 1.78 \times 10^{-12}$$

$$[Mg^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = 1.21 \times 10^{-4} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

مرحله ۹: واریسی تقریبها

جایگزینی در معادله ۷-۸ می دهد

$$[OH^-] = 2 \times 1.21 \times 10^{-4} = 2.42 \times 10^{-4}$$

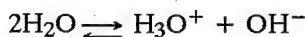
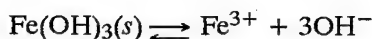
$$[H_3O^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{2.42 \times 10^{-4}} = 4.1 \times 10^{-11}$$

لذا فرض ما که $1.2 \times 10^{-4} < 4.1 \times 10^{-11}$ معتبر است.

مثال ۷-۶

انحلالپذیری $Fe(OH)_3$ را در آب محاسبه کنید. چنانچه طبق روش سیستماتیک به کار رفته در مثال ۷-۵ عمل کنیم خواهیم داشت:

مرحله ۱: تعادلهای مربوط



مرحله ۲: تعریف مجهول

$$[Fe^{3+}] = \text{انحلالپذیری}$$

مرحله ۳: روابط ثابتهای تعادل

$$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^{-}]^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$K_w = [H_3O^{+}][OH^{-}] = 1.00 \times 10^{-14}$$

مرحله ۴ و ۵:

مانند مثال ۵-۷، معادله‌های موازنه بار و موازنه جرم یکسان‌اند. یعنی

$$[OH^{-}] = 3[Fe^{3+}] + [H_3O^{+}]$$

مرحله ۶:

ملاحظه می‌کنیم که معادله‌های کافی برای محاسبه مقادیر سه مجهول در اختیار داریم.

مرحله ۷: تقریبها

مانند مثال ۵-۷، فرض می‌کنیم $[H_3O^{+}] \ll 3[Fe^{3+}]$ ، لذا

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^{-}]$$

مرحله ۸: حل معادله‌ها

با جایگزینی این معادله در رابطه حاصلضرب انحلالپذیری داریم

$$[Fe^{3+}] (3[Fe^{3+}])^3 = 2 \times 10^{-39}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{2 \times 10^{-39}}{27} \right)^{1/4} = 9 \times 10^{-11}$$

$$\text{انحلالپذیری} = [Fe^{3+}] = 9 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$$

مرحله ۹: واریسی فرضها

با توجه به فرض مرحله ۷، می‌توانیم یک مقدار موقتی برای $[OH^{-}]$ محاسبه کنیم. یعنی

$$[OH^{-}] \approx 3[Fe^{3+}] = 3 \times 9 \times 10^{-11} = 3 \times 10^{-10}$$

بگذارید این مقدار $[\text{OH}^-]$ را برای محاسبه موقتی $[\text{H}_3\text{O}^+]$ به کار ببریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1000 \times 10^{-14}}{3 \times 10^{-10}} = 3 \times 10^{-5}$$

ولی 3×10^{-5} خیلی کوچکتر از سه برابر مقدار موقتی $[\text{Fe}^{3+}]$ نیست. این اختلاف می‌رساند که فرض ما نامعتبر است و مقادیر موقتی برای $[\text{Fe}^{3+}]$ ، $[\text{OH}^-]$ و $[\text{H}_3\text{O}^+]$ همگی خطای قابل توجهی دارند. بنابراین، به مرحله ۷ برمی‌گردیم و فرض می‌کنیم که

$$3[\text{Fe}^{3+}] < [\text{H}_3\text{O}^+]$$

حال رابطه موازنه جرم به صورت زیر در می‌آید

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

با جایگزینی این تساوی در رابطه K_w خواهیم داشت

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1000 \times 10^{-7}$$

جایگزینی این عدد در رابطه حاصلضرب انحلالپذیری مرحله ۳ می‌دهد

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{2 \times 10^{-39}}{(1000 \times 10^{-7})^3} = 2 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

در این حالت فرض کرده‌ایم که $[\text{OH}^-] < 3[\text{Fe}^{3+}]$ یا $10^{-7} < 3 \times 2 \times 10^{-18}$. لذا فرض ما معتبر است و می‌توان نوشت

$$\text{انحلالپذیری} = 2 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

به خطای بسیار بزرگ و به سهولت قابل تشخیص وارد شده توسط فرض نامعتبر توجه کنید.

مثال ۶-۷ نشان می‌دهد که چگونه اثرهای یک فرض نامعتبر به سهولت آشکارسازی می‌شود. ممکن است اعتراض کنید که ما یک مقدار نادرست را برای $[\text{OH}^-]$ جهت به دست آوردن $[\text{H}_3\text{O}^+]$ که سپس با $3[\text{Fe}^{3+}]$ مقایسه کرده‌ایم، به کار برده‌ایم. ولی نکته این است که مقدار نادرست $[\text{OH}^-]$ نیز از فرض نامعتبر حاصل شده است. در صورتی که فرض معتبری می‌بود، یک مجموعه سازگار داخلی غلظت‌های محاسبه شده می‌داشتیم. وجود حتی یک ناسازگاری داخلی نشانگر روشنی از یک فرض نامعتبر است. یک فرض معتبر به غلظتهایی منجر

می‌شود که با تمام معادلات جبری نوشته شده در مرحله‌های ۳، ۴ و ۵ سازگارند.

۷ ب - ۲. اثر pH بر انحلالپذیری

انحلالپذیری رسوبهای حاوی یک آنیون با خواص بازی، یک کاتیون یا خواص اسیدی یا هر دو، به pH بستگی دارد. مثالهایی که در زیر می‌آیند، نشان می‌دهند که چگونه می‌توان اثر pH بر انحلالپذیری را برحسب عبارتهای کمی مورد عمل قرار داد.

تمام رسوبهای حاوی یک آنیون که باز-مزدوج یک اسید ضعیف است، در pH پایین در مقایسه با pH بالا بیشتر حل می‌شوند.

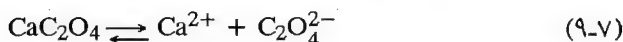
محاسبات انحلالپذیری هنگامی که pH معلوم و ثابت است رسوبگیرهای تجزیه‌ای اغلب در محلولهای بافری انجام می‌شوند که در آنها pH در مقداری معلوم و از پیش تعیین شده تثبیت می‌شود. محاسبه انحلالپذیری تحت این شرایط با مثال ۷-۷ نشان داده شده است.

بافر pH یک محلول را ثابت نگه می‌دارد (بخش ۱۰ ج - ۲ را ببینید).

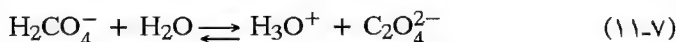
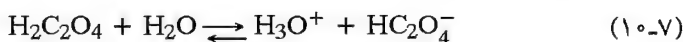
مثال ۷-۷

انحلالپذیری مولار کلسیم اکسالات را در محلولی که طوری بافری شده است تا pH آن ثابت و برابر ۴٫۰۰ شود، محاسبه کنید.

مرحله ۱: تعادل‌های مربوط



یون اکسالات با آب واکنش می‌دهد تا HC_2O_4^- و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ تشکیل دهد. لذا، دو تعادل دیگر در این محلول عبارت است از



مرحله ۲: تعریف مجهول

کلسیم اکسالات یک الکترولیت قوی است، لذا غلظت تجزیه‌ای مولار آن برابر با غلظت تعادلی یون کلسیم است. یعنی

$$[Ca^{2+}] = \text{انحلالپذیری} \quad (۱۲-۷)$$

مرحله ۳: روابط ثابت تعادل

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = ۱٫۷ \times ۱۰^{-۹} \quad (۱۳-۷)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = ۵٫۶۰ \times ۱۰^{-۲} \quad (۱۴-۷)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = ۵٫۴۲ \times ۱۰^{-۵} \quad (۱۵-۷)$$

مرحله ۴: روابط موازنه جرم

از آنجا که CaC_2O_4 تنها منبع Ca^{2+} و سه گونه اکسالات است،

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \quad (۱۶-۷)$$

مضافاً، در مسئله فرض شده است که pH برابر ۴٫۰۰ است. لذا

$$[H_3O^+] = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$$

مرحله ۵: رابطه موازنه بار

برای نگه داشتن pH در ۴٫۰۰، یک بافر نیاز داریم. بافر معمولاً متشکل است از یک اسید ضعیف HA و باز مزدوج آن A^- (بخش ۱۰ ج-۱ را ببینید). ولی ماهیت سه گونه و غلظت آنها مشخص نشده است، لذا اطلاعات کافی برای نوشتن یک رابطه موازنه بار در اختیار نداریم.

مرحله ۶: تعداد معادله‌های مستقل و مجهولها

چهار مجهول ($[Ca^{2+}]$ ، $[C_2O_4^{2-}]$ ، $[HC_2O_4^-]$ و $[H_2C_2O_4]$) و همچنین چهار رابطه جبری مستقل (معادله‌های ۷-۱۳، ۷-۱۴، ۷-۱۵ و ۷-۱۶) داریم. بنابراین، یک حل دقیق می‌توان به دست آورد و مسئله را باید از نظر ریاضی حل کرد.

مرحله ۷: تقریبها

از آنجا که می‌توانیم در این مورد یک حل دقیق داشته باشیم، لذا نیازی به تقریب نداریم.

مرحله ۸: حل معادله‌ها

معادله‌های ۷-۱۴ و ۷-۱۵ را در معادله ۷-۱۶ برای به دست آوردن یک رابطه بین $[Ca^{2+}]$ ،

$[C_2O_4^{2-}]$ و $[H_3O^+]$ جایگزین می‌کنیم. لذا، بعد از نوآرایی معادله ۷-۱۵، داریم

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_2}$$

جایگزینی مقادیر عددی برای $[H_3O^+]$ و K_2 می‌دهد

$$[HC_2O_4^-] = \frac{1.00 \times 10^{-4} [C_2O_4^{2-}]}{5.42 \times 10^{-5}} = 1.85 [C_2O_4^{2-}]$$

با جایگزینی این رابطه در معادله ۷-۱۴ و نوآرایی خواهیم داشت

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}] \times 1.85}{K_1}$$

جایگزینی مقادیر عددی برای $[H_3O^+]$ و K_1 می‌دهد

$$[H_2C_2O_4] = \frac{1.85 \times 10^{-4} [C_2O_4^{2-}]}{5.60 \times 10^{-2}} = 3.30 \times 10^{-3} [C_2O_4^{2-}]$$

با جایگزینی این روابط برای $[H_2C_2O_4]$ و $[HC_2O_4^-]$ در معادله ۷-۱۶ خواهیم داشت

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + 1.85 [C_2O_4^{2-}] + 3.30 \times 10^{-3} [C_2O_4^{2-}] = 2.85 [C_2O_4^{2-}]$$

یا

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] / 2.85$$

جایگزینی در معادله ۷-۱۳ می‌دهد

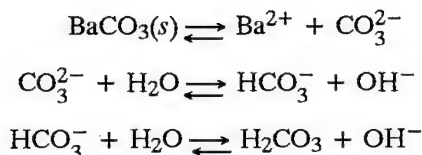
$$\frac{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]}{2.85} = 1.7 \times 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2.85 \times 1.7 \times 10^{-9}} = 7.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

انحلال‌پذیری = $7.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

محاسبات انحلال‌پذیری هنگامی که pH متغیر است

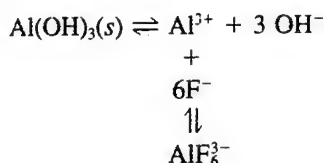
سیرکردن یک محلول بافری نشده با یک نمک کم محلول حاوی یک آنیون بازی یا یک کاتیون اسیدی، باعث می‌شود تا pH محلول تغییر کند. مثلاً، آب خالص سیر شده با باریم کربنات، به علت واکنشهای زیر بازی است



برعکس مثال ۶-۷، اکنون غلظت یون هیدروکسید یک مجهول است و بنابراین باید یک معادله جبری اضافی نوشت تا بتوان انحلالپذیری باریم کرینات را محاسبه کرد. نوشتن روابط جبری مورد نیاز برای محاسبه انحلالپذیری چنین رسوبی مشکل نیست (نکته ۱-۷ را ببینید). ولی حل دقیق معادله‌ها خسته کننده است مگر اینکه نرم افزار مناسبی در دسترس باشد.

۷ ب - ۳. انحلالپذیری رسوبها در تماس با عوامل کمپلکس ساز

انحلالپذیری یک رسوب در تماس با واکنشگرهایی که با آنیون یا کاتیون رسوب کمپلکس تشکیل می دهند افزایش می یابد. مثلاً، یونهای فلئوئورید از رسوب دادن کمی آلومینیم هیدروکسید، با اینکه حاصلضرب انحلالپذیری این رسوب بسیار کوچک است (3×10^{-34})، جلوگیری می کنند. دلیل افزایش در انحلالپذیری با معادله های زیر نشان داده شده است



انحلالپذیری یک رسوب در تماس با عامل کمپلکس سازی که با کاتیون رسوب واکنش می دهد، همیشه زیاد می شود.

کمپلکس فلئوئورید به حد کافی پایدار است تا امکان رقابت یونهای فلئوئورید با یونهای هیدروکسید برای یونهای آلومینیم را به طور موفقیت آمیزی میسر سازد.

تشکیل کمپلکس با آنیونی که با رسوب مشترک است

بسیاری از رسوبها با واکنشگر رسوب دهنده واکنش می دهند تا کمپلکسهای انحلالپذیر تشکیل دهند. در تجزیه وزن سنجی، اگر اضافی زیادی از واکنشگر به کار برده شود، این تمایل ممکن است به اثر ناخوشایند کاهش بازیابی آنالیتها منجر شود. مثلاً، در محلولهای حاوی غلظتهای زیادی از کلرید، نقره کلرید کمپلکسهای کلر و مانند AgCl_2^- و AgCl_3^{2-} تشکیل می دهد. اثر این

کمپلکسها در شکل ۷-۲ که در آن انحلالپذیری تعیین شده تجربی نقره کلرید در برابر لگاریتم غلظت پتاسیم کلرید رسم شده است، نشان داده می شود. برای غلظت های کم آنیون، انحلالپذیری تجربی با انحلالپذیری محاسبه شده با استفاده از ثابت حاصلضرب انحلالپذیری نقره کلرید تفاوت چندانی ندارد؛ ولی در غلظت یون کلرید بیش از تقریباً $10^{-3} M$ ، انحلالپذیری محاسبه شده به صفر نزدیک می شود، در حالی که مقادیر اندازه گیری شده به شدت افزایش می یابد. توجه کنید که انحلالپذیری نقره کلرید در $3 M KCl$ سه برابر انحلالپذیری آن در آب خالص، و تقریباً هشت برابر این رقم در محلول $1 M$ است. این اثرها را در صورتی می توانیم به طور کمی تشریح کنیم که ترکیب کمپلکسها و ثابتهای تشکیل آنها معلوم باشد.

نکته ۷-۱

معادله های مستقل کافی برای محاسبه انحلالپذیری $BaCO_3$ در آب بنویسید

$$[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] = \text{انحلالپذیری}$$

روابط ثابت تعادل

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-19} \quad (17-7)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.69 \times 10^{-11} \quad (18-7)$$

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.45 \times 10^{-7} \quad (19-7)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \quad (20-7)$$

معادله موازنه جرم

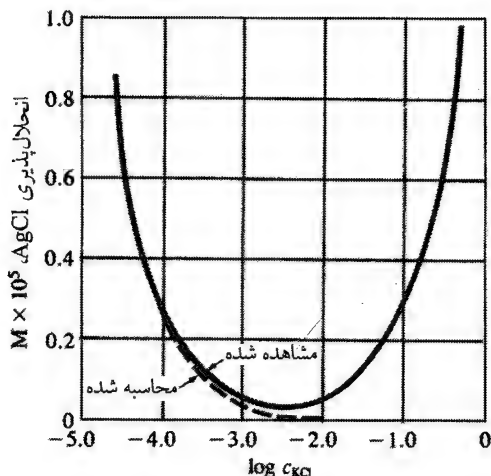
$$[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (21-7)$$

معادله موازنه بار

$$2[Ba^{2+}] + [H_3O^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (22-7)$$

اکنون ۶ مجهول ($[Ba^{2+}]$ ، $[CO_3^{2-}]$ ، $[HCO_3^-]$ ، $[H_2CO_3]$ ، $[H_3O^+]$ ، $[OH^-]$) و ۶ معادله (۱۷-۷ تا ۲۲-۷) داریم. لذا، مسئله را می توان دقیقاً حل کرد.

افزایش در انحلالپذیری به وجودآمده به وسیله اضافی زیاد یک یون مشترک نامتداول نیست.



شکل ۷-۲. انحلالپذیری نقره کلرید در محلولهای پتاسیم کلرید. منحنی نقطه چین از K_{sp} محاسبه شده است؛ منحنی پر از داده‌های تجربی گرفته‌شده از مرجع ۱ رسم شده است.

به‌ویژه هیدروکسیدهای آمفوتری که در باز رقیق کم محلول‌اند ولی به وسیله یون هیدروکسید اضافی مجدداً حل می‌شوند، شایان توجه‌اند. مثلاً، هیدروکسیدهای روی و آلومینیم در اثر عمل با باز اضافی، به یونهای زنکات و آلومینات انحلالپذیر تبدیل می‌شوند. برای روی، تعادلها را می‌توان به صورت زیر نوشت



در روشهای وزن‌سنجی، اضافی کوچکی از عامل رسوب‌دهنده اتلافهای انحلالپذیری را به حداقل می‌رساند، ولی اضافی زیاد اغلب به علت تشکیل کمپلکس، اتلافها را افزایش می‌دهد.

مانند نقره کلرید، انحلالپذیری هیدروکسیدهای آمفوتری از درون یک مینیمم عبور می‌کند و سپس با افزایش غلظت باز به سرعت زیاد می‌شود. در صورتی که ثابت تعادل برای واکنشها در دسترس باشد، می‌توان غلظت یون هیدروکسیدی را که در آن انحلالپذیری حداقل است محاسبه کرد.

بررسی کمی اثر تشکیل کمپلکس بر انحلالپذیری

محاسبات انحلالپذیری برای یک رسوب در تماس با یک واکنشگر کمپلکس‌ساز در اصل مشابه

محاسبات بحث شده در بخش قبلی است. ثابتهای تشکیل برای کمپلکسهای درگیر باید در دسترس باشد [۲].

۷ ج. جداسازی یونها براساس تفاوتهای انحلالپذیری؛ جداسازی سولفیدها.

چند واکنشگر رسوب دهنده امکان جداسازی یونها را براساس تفاوتهای انحلالپذیری میسر می سازند. چنین جداسازیهایی به کنترل دقیق غلظت واکنشگر واکنش پذیر در سطحی مناسب و از پیش تعیین شده نیاز دارند. اکثر اوقات، چنین کنترلی با کنترل pH محلول با بافرهای مناسب به دست می آید. این فن در واکنشگرهای آنیونی که در آنها آنیون باز مزدوج یک اسید ضعیف است، کاربرد دارد. مثالها عبارت اند از یون سولفید (باز مزدوج هیدروژن سولفید)، یون هیدروکسید (باز مزدوج آب) و آنیونهای چند اسید آلی ضعیف. یون سولفید با کاتیونهای فلزات سنگین رسوبهایی تشکیل می دهد که حاصلضرب انحلالپذیری آنها در گستره 10^{-10} تا 10^{-50} یا کمتر قرار دارد. علاوه بر این، غلظت S^{2-} را می توان با کنترل pH محلول سیر شده ای از هیدروژن سولفید، در گستره از حدود 10^{-14} M تا 10^{-22} M تغییر داد. این دو خاصیت تعدادی از جداسازیهای مفید کاتیونها را ممکن می سازد.

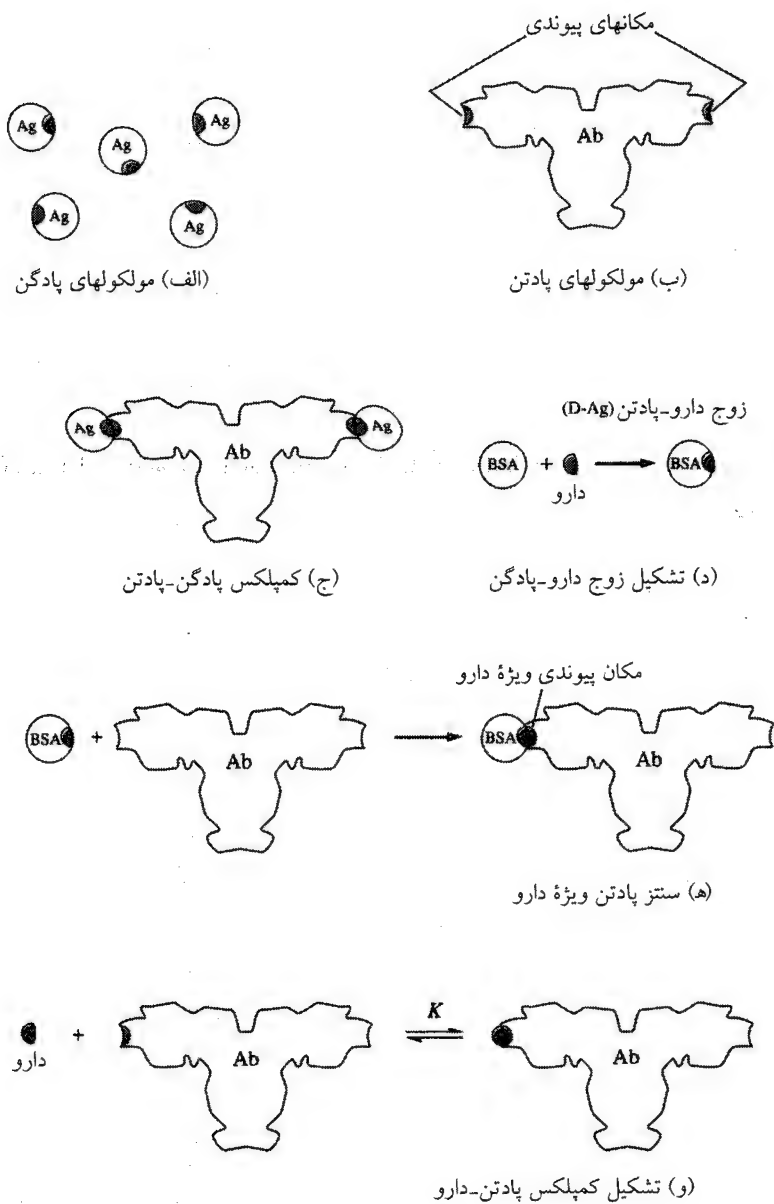
نکته ۲-۷

ایمنی سنجی: تعادلها در تعیین ویژه داروها

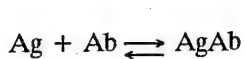
تعیین داروها در بدن انسان موضوع مهمی در دارو درمانی و در آشکارسازی و پیشگیری از سوء استفاده های دارویی است. تنوع داروها و سطوح پایین نوعی غلظت آنها در سیالات بدن، شناسایی و اندازه گیری غلظت آنها را مشکل می سازد.

خوشبختانه، می توان مکانیسمهای طبیعی یک انسان، یعنی جواب ایمنی را برای تعیین کمی انواع متعددی از درمانها و داروهای ممنوع کنترل کرد.

هنگامی که یک جسم خارجی، یا پادگن (Ag) نشان داده شده به طور شمایی در شکل ۷-الف (الف) به درون بدن یک پستاندار وارد شود، سیستم مصونیت مولکولهای پایه پروتئینی (شکل ۷-الف (ب)) را به نام پادتن (Ab) سنتز می کند که به طور ویژه از طریق برهم کنشهای الکتروستاتیکی، پیوند هیدروژنی و سایر نیروهای فاصله کوتاه غیر کووالانسی، به مولکولهای پادگن متصل می شوند. این مولکولهای حجیم (جرم مولکولی در حدود ۱۵۰۰۰۰)، به طوری که در واکنش زیر و در شکل ۷-الف (ج) نشان داده شده است، کمپلکسی با پادگن تشکیل می دهند.

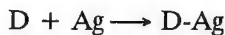


شکل ۷-الف.



$$K = \frac{[AgAb]}{[Ag][Ab]}$$

سیستم ایمنی مولکولهای نسبتاً کوچک را تشخیص نمی دهد، لذا باید برای تهیه پادتنها با مکانهای پیوندی که برای یک داروی خاص ویژه اند، حیلای به کار ببریم. به طوری که در شکل ۷-الف (د) نشان داده شده است، دارو را به طور کووالانسی به یک مولکول حامل پادگنی مانند آلبومین سرم گاوی (BSA) که از خون گاو به دست می آید، متصل می سازیم.

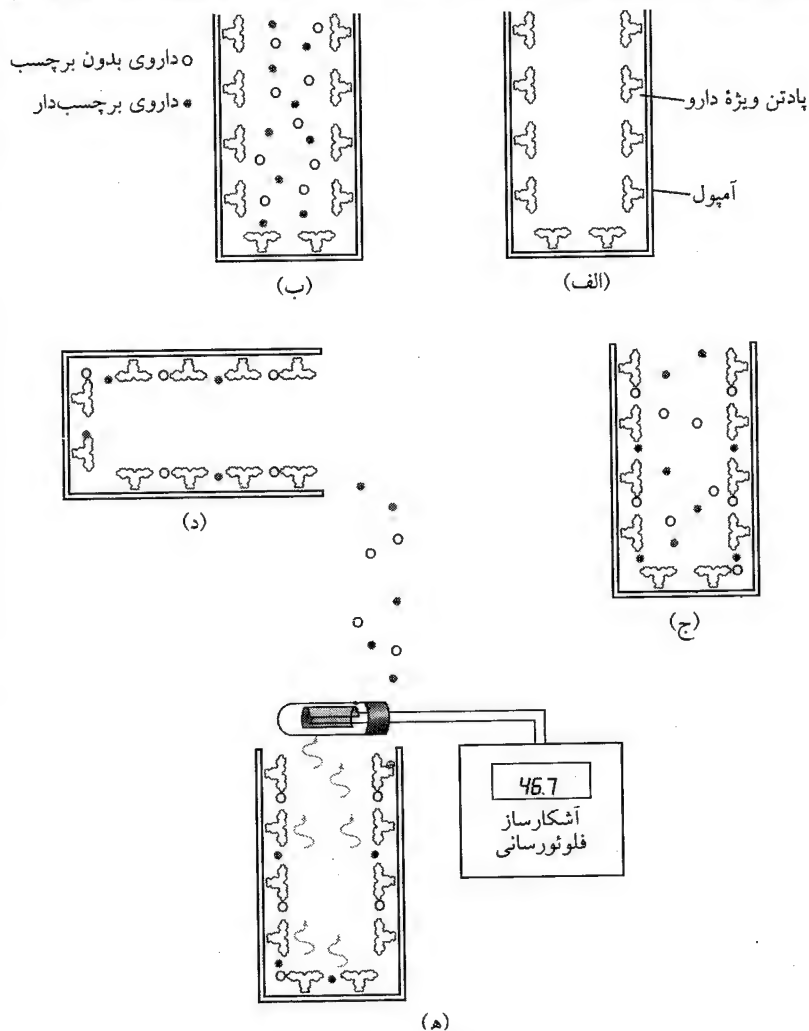


هنگامی که زوج دارو-پادگن (D-Ag) به درون جریان خون یک خرگوش تزریق شود، سیستم ایمنی خرگوش پادتنهایی با مکانهای پیوندی سنتز می کند که طبق شکل نشان داده شد (۷-الف (ه))، برای دارو ویژه اند. تقریباً سه هفته بعد از تزریق پادگن، خون از خرگوش گرفته می شود، سرم از خون جدا و پادتنهای مورد نظر، معمولاً با روشهای کروماتوگرافی (فصل ۲۷ را ببینید)، از سرم و سایر پادتنها جدا می شوند. شایان توجه است به محض اینکه پادتن ویژه دارو به وسیله سیستم ایمنی خرگوش سنتز شد، به طوری که در شکل ۷-الف (و) نشان داده شده است، دارو می تواند بدون کمک مولکول حامل، مستقیماً به پادتن متصل شود. این پیوند مستقیم دارو-پادتن، اساس تعیین ویژه دارو را تشکیل می دهد.

مرحله اندازه گیری ایمنی سنجی توسط مخلوط کردن نمونه حاوی دارو با مقدار اندازه گیری شده ای از پادتن ویژه دارو انجام می شود. در این نقطه، مقدار Ab-D باید توسط افزایش نمونه استاندارد از دارو که به طور شیمیایی تغییر داده شده است تا حاوی برچسب آشکارپذیری باشد، تعیین می شود. برچسبهای نوعی عبارت اند از آنزیمها، مولکولهای فلوئورسان یا نورتاب شیمیایی، یا اتمهای پرتوزا. برای مثال خود، فرض می کنیم که یک مولکول فلوئورسان به دارو متصل شده است تا داروی برچسب دار D^* را تولید کند. در صورتی که مقدار پادتن تا حدی کمتر از مجموع مقادیر D و D^* باشد، در این صورت D و D^* طبق تعادلای نشان داده شده در زیر، برای پادتن رقابت می کنند:



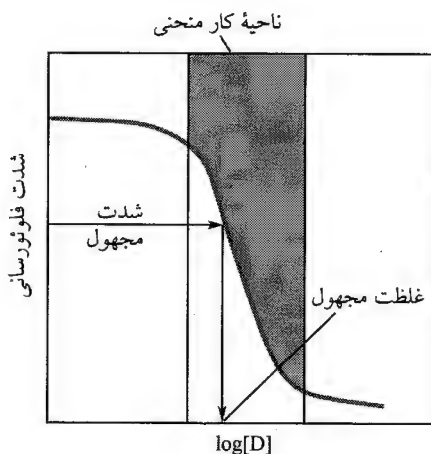
مهم است برچسبی انتخاب کنیم که میل ترکیبی دارو را برای پادتن به طور قابل توجهی تغییر ندهد، به نحوی که داروهای برچسب دار و بدون برچسب به طور کاملاً یکسان با پادتن پیوند دهند. در صورت واقعیت این امر، $K = K^*$. مقادیر نوعی برای ثابتهای تعادل از این نوع را که ثابتهای بستگی می نامند، در گستره 10^7 تا 10^{12} قرار دارد. هر چه غلظت مجهول، داروی بدون برچسب زیادتر باشد، غلظت $Ab-D^*$ کوچکتر است و بالعکس. این رابطه وارون بین D و $Ab-D^*$ ، اساس تعیین کمی دارو را تشکیل می دهد. در صورتی که هر یک از $Ab-D^*$ یا D^* را اندازه گیری کنیم، می توانیم



شکل ۷-ب.

مقدار D را به دست آوریم. برای تمایز دادن بین داروی پیوندشده و داروی برچسب دار پیوند نشده، لازم است قبل از اندازه گیری آنها را جدا کنیم. سپس مقدار $Ab-D^*$ را می توان با استفاده از آشکارساز فلوئورسانی جهت اندازه گیری شدت فلوئورسانی حاصل از $Ab-D^*$ به دست آورد. تعیین از این نوع با استفاده از داروی فلوئورسان و آشکارسازی تابش را ایمن سنجی فلوئورسانی می نامند. تعیینهای از این نوع بسیار حساس و گزینشی اند.

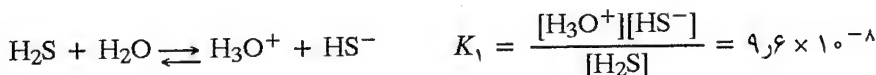
یک روش مناسب برای جدا کردن D^* و $Ag-D^*$ ، تهیه آمپولهای پلی استیرنی است که مانند شکل ۷-ب (الف)، درون آنها با مولکولهای پادتن پوشیده شده باشد. نمونه ای از سرم خون، اوره، یا سیال دیگر بدن حاوی غلظت مجهولی از D همراه با حجمی از محلول حاوی داروی برچسب دار D^* ، به طوری که در شکل ۷-ب (ب) نشان داده شده است، اضافه می شوند. بعد از برقراری تعادل در آمپول (شکل ۷-ب (ج))، محلول حاوی D و D^* باقیمانده سرریز و آمپول آبکشی می شود و مقداری از D^* پیوندشده به پادتن را که به طور وارون متناسب با غلظت D در نمونه است (شکل ۷-ب (د))، بر جای می گذارد. در نهایت، شدت فلوئورسانی D^* پیوندشده، با استفاده از فلوئورسان سنج نشان داده شده در شکل ۷-ب (ه) تعیین می شود. این روش برای چند محلول استاندارد D تکرار می شود تا یک منحنی کار ناخطی به نام منحنی جواب به مقدار دارو، مشابه منحنی شکل ۷-ج در اختیار بگذارد. شدت فلوئورسانی برای محلول مجهول D روی منحنی درجه بندی واقع شده است و غلظت از محور غلظت خوانده می شود.



شکل ۷-ج.

ایمنی سنجی ابزاری توانمند در آزمایشگاه کلینیکی و یکی از پرکاربردترین فنون تجزیه‌ای است. کیت‌های واکنشگر برای بسیاری از ایمنی‌سنجی‌های متفاوت به طور تجاری در دسترس و همچنین دستگاه‌های خودگردان برای انجام ایمنی‌سنجی‌های فلوئورسانی و ایمنی‌سنجی‌های انواع دیگر موجود است. علاوه بر داروها، ویتامین‌ها، پروتئین‌ها، هورمون‌های رشد، هورمون‌های بارداری، سرطان و سایر شناساگرهای امراض و باقیمانده‌های آفت‌کش در آب‌های معدنی و غذا با ایمنی‌سنجی تعیین می‌شوند.

جهت نشان‌دادن کاربرد هیدروژن سولفید برای جداکردن کاتیون‌ها براساس کنترل pH، رسوبگیری کاتیون دو والانس M^{2+} را از محلولی که توسط جوشیدن پیوسته‌گاز از درون آن سیر نگه‌داشته می‌شود، در نظر می‌گیریم. تعادل‌های مهم در این واکنش عبارت‌اند از:



همچنین می‌توان نوشت:

$$[M^{2+}] = \text{انحلال‌پذیری}$$

غلظت هیدروژن سولفید در محلول سیرشده‌گاز تقریباً 0.1 M است. لذا می‌توان معادله موازنه جرم را به صورت زیر نوشت

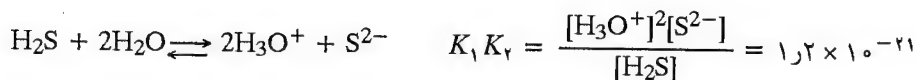
$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = 0.1$$

از آنجا که غلظت یون هیدرونیوم را می‌دانیم، چهار مجهول داریم: غلظت یون فلز و سه گونه سولفید.

برای ساده‌سازی محاسبه می‌توان فرض کرد که $[H_2S] \gg ([S^{2-}] + [HS^-])$. لذا،

$$[H_2S] \cong 0.10 \text{ mol/L}$$

دو رابطه ثابت تفکیک برای هیدروژن سولفید را می‌توان در یکدیگر ضرب کرد تا رابطه‌ای برای تفکیک کلی هیدروژن سولفید به یون سولفید به دست آید.



ثابت برای این واکنش کلی به سادگی حاصلضرب K_1 و K_2 است. با جایگزینی مقدار عددی برای $[H_2S]$ در این رابطه، داریم

$$\frac{[H_3O^+]^2 [S^{2-}]}{0.10} = 1.2 \times 10^{-21}$$

با نوآرایی این معادله، خواهیم داشت

$$[S^{2-}] = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2} \quad (23-7)$$

لذا، مشاهده می شود که غلظت یون سولفید محلول سیرشده هیدروژن سولفید به طور معکوس با توان دوم غلظت یون هیدروژن تغییر می کند. شکل ۷-۳ که با این معادله به دست آمده است، نشان می دهد که غلظت یون سولفید یک محلول آبی را می توان با ۲۰ مرتبه بزرگی در گستره pH از ۱ تا ۱۱ تغییر داد.

با جایگزینی معادله ۷-۲۳ در رابطه حاصلضرب انحلالپذیری داریم

$$K_{sp} = \frac{[M^{2+}] \times 1.2 \times 10^{-22}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[M^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{sp}}{1.2 \times 10^{-22}}$$

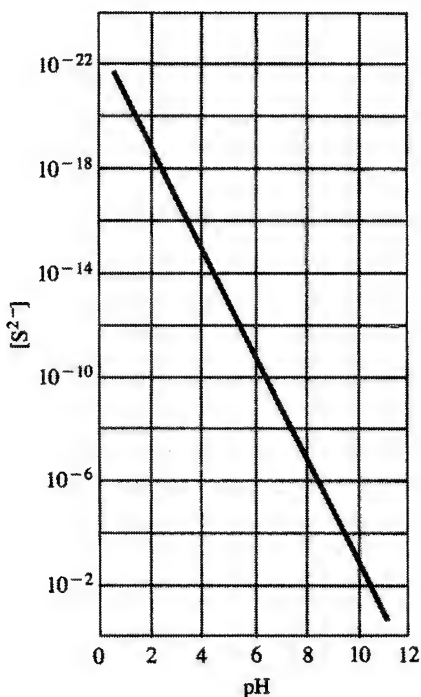
بنابراین، انحلالپذیری یک سولفید فلز دو والانسی با توان دوم غلظت یون هیدرونیوم افزایش می یابد.

مثال ۷-۸

انحلالپذیری کادمیم سولفید کمتر از تالیم (۱) سولفید است. شرایطی را به دست آورید که از لحاظ نظری بتوان در این شرایط Cd^{2+} و Tl^+ را با H_2S از محلولی که نسبت به کاتیون $0.1 M$ است، به طور کمی جدا کرد.

ثابتهای برای دو تعادل انحلالپذیری به صورت زیر است:





شکل ۳-۷. غلظت یون سولفید به صورت تابعی از pH در محلول سیرشده H₂S



از آنجا که CdS در مقایسه با Ti₂S کمتر رسوب می‌دهد، ابتدا غلظت یون سولفید لازم برای حذف کمی Cd²⁺ از محلول را محاسبه می‌کنیم. جهت انجام چنین محاسبه‌ای، ابتدا باید مشخص کنیم که منظور از حذف کمی چیست. تصمیم در اینجا اختیاری است و به هدف جداسازی بستگی دارد. در این مثال، جداسازی را هنگامی کمی در نظر می‌گیریم که تمام بجز ۱ قسمت در ۱۰۰۰ قسمت Cd²⁺ حذف شود؛ یعنی، غلظت کاتیون به ۱۰^{-۴} × ۱۰۰ × ۱۰^{-۴} تنزل یابد. با جایگزینی این مقدار در رابطه حاصلضرب انحلالپذیری، داریم

$$10^{-4}[\text{S}^{2-}] = 1 \times 10^{-27}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 2 \times 10^{-23}$$

بنابراین، در صورتی که غلظت یون سولفید را در این سطح یا بیشتر نگه‌داریم، می‌توانیم فرض

کنیم که حذف کمی کادمیم انجام خواهد شد. سپس، $[S^{2-}]$ لازم برای شروع رسوب دادن Tl_2S را از محلول $10^{-20} M$ محاسبه می‌کنیم. رسوب دادن هنگامی شروع می‌شود که درست از حاصلضرب انحلالپذیری فراتر رود. از آنجا که محلول نسبت به $10^{-20} M Ti^+$ است،

$$[S^{2-}]^2 = 6 \times 10^{-22} \quad (0.1)$$

$$[S^{2-}] = 6 \times 10^{-20}$$

این دو محاسبه نشان می‌دهد که اگر $[S^{2-}]$ را بیشتر از 1×10^{-23} نگه داریم، رسوبگیری کمی Cd^{2+} انجام می‌شود. به هر حال، رسوب دادن Ti^+ انجام نمی‌شود تا اینکه $[S^{2-}]$ به بیشتر از $10^{-20} M$ برسد.

با جایگزینی این دو مقدار برای $[S^{2-}]$ در معادله ۲۳-۷، محاسبه گستره $[H_3O^+]$ لازم برای جداسازی ممکن می‌شود.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{1 \times 10^{-23}} = 12$$

$$[H_3O^+] = 3.5$$

و

$$[H_3O^+]^2 = \frac{1.2 \times 10^{-22}}{6 \times 10^{-20}} = 2.0 \times 10^{-3}$$

$$[H_3O^+] = 0.045$$

با نگاه داشتن $[H_3O^+]$ بین تقریباً 0.045 و $3.5 M$ ، از لحاظ نظری می‌توان Cds را به‌طور کمی از Tl_2S جدا کرد.

۷. د. سوالات و مسائل

۱-۷* انحلالپذیری تعادلی مولار برای $BaSO_4$ (2.33 g/mol) و $Cd(OH)_2$ (146 g/mol)

اساساً برابر است ($1.4 \times 10^{-5} M$). چه چیزی می‌توان دربارهٔ مقادیر عددی زیر بیان کرد: (الف) ثابت حاصلضرب انحلالپذیری آنها؛ و (ب) انحلالپذیری آنها برحسب g/L ؟

۲-۷ تفاوت (در صورت موجود بودن) بین انحلالپذیری تعادلی مولار (43.0 g/mol)

$Be(OH)_2$ و $Eu(OH)_3$ (203 g/mol) را که تقریباً ثابت حاصلضرب انحلالپذیری

یکسانی دارند (به ترتیب 7.0×10^{-22} و 8.9×10^{-22}) به‌طور خلاصه بیان کنید.

۳-۷*. به طور خلاصه شرح دهید که چرا محاسبه انحلالپذیری مولار برای $Mg(OH)_2$ با همان محاسبه برای $Pt(OH)_2$ ($K_{sp} = 7 \times 10^{-12}$) تفاوت دارد.

۴-۷. به طور خلاصه نشان دهید که چگونه غلظت مولار یون سولفید در محلول سیرشده H_2S به غلظت یون هیدرونیوم ارتباط دارد.

۵-۷*. چرا تقریبهای ساده سازی در محاسبات تعادلی به جمع و تفریق محدود می شوند؟

۶-۷. چرا غلظت مولار بعضی از گونه ها با مضربهایی در معادله موازنه بار ظاهر می شود؟

۷-۷. رابطه موازنه جرم را برای موارد زیر بنویسید:

(الف) $0.10 \text{ M } H_3PO_4$

(ب) $0.10 \text{ M } Na_2HPO_4$

(ج) $0.100 \text{ M } HNO_2$ و $0.500 \text{ M } NaNO_2$

(د) $0.25 \text{ M } NaF$ و سیرشده با CaF_2

(ه) $0.100 \text{ M } NaOH$ و سیرشده با $Zn(OH)_2$ که متحمل واکنش زیر می شود:



(و) محلول سیرشده با $MgCO_3$

(ز) محلول سیرشده با CaF_2

۸-۷. رابطه موازنه بار را برای محلولهای در مسئله ۷-۷ بنویسید.

۹-۷. انحلالپذیری مولار $BaSO_4$ را در محلول حاوی $[H_3O^+]$ زیر محاسبه کنید:

(الف) 2.0 M (ج) 0.50 M

(ب) 1.0 M (د) 0.10 M

۱۰-۷. انحلالپذیری مولار $AgCN$ را در محلول با یکی از pH های ثابت زیر محاسبه کنید:

(الف) ۳.۶۰ (ج) ۸.۰۰

(ب) ۵.۸۵ (د) ۹.۱۲

۱۱-۷*. انحلالپذیری مولار CuS را در محلولی که $[H_3O^+]$ در آن در مقادیر زیر ثابت نگه داشته است محاسبه کنید:

(الف) $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$

(ب) $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$

۱۲-۷. غلظت CdS را در محلولی که در آن $[H_3O^+]$ در مقادیر: (الف) $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ ؛ و

(ب) $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ثابت نگه داشته شده است، محاسبه کنید.

۱۳-۷*. انحلالپذیری تعادلی MnS در محلولی که در آن $[H_3O^+]$ در (الف) $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ؛ و

(ب) $1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ ثابت نگه داشته است چه خواهد بود؟ K_{sp} را برابر

$10^{-14} \times 3$ در نظر بگیرد.)

۱۴-۷. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای CdCO_3 برابر $10^{-14} \times 1.8$ است. انحلالپذیری تعادلی CdCO_3 را در محلولی با یکی از غلظت‌های ثابت یون هیدرونیوم زیر محاسبه کنید:

* (الف) $10^{-4} \times 1000 \text{ M}$ * (ج) $10^{-9} \times 1000 \text{ M}$

(ب) $10^{-7} \times 1000 \text{ M}$ (د) $10^{-11} \times 1000 \text{ M}$

۱۵-۷. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای PbCO_3 برابر $10^{-14} \times 7.4$ است. انحلالپذیری تعادلی PbCO_3 را در محلولی که غلظت ثابت یون هیدرونیوم آن یکی از مقادیر زیر است، محاسبه کنید:

* (الف) $10^{-3} \times 1000 \text{ M}$ * (ج) $10^{-8} \times 1000 \text{ M}$

(ب) $10^{-6} \times 1000 \text{ M}$ (د) $10^{-10} \times 1000 \text{ M}$

۱۶-۷. انحلالپذیری مولار Ag_2CO_3 را در محلولی که یکی از غلظت‌های H_3O^+ زیر را دارد محاسبه کنید:

* (الف) $10^{-6} \times 100 \text{ M}$ * (ج) $10^{-9} \times 100 \text{ M}$

(ب) $10^{-7} \times 100 \text{ M}$ (د) $10^{-11} \times 100 \text{ M}$

۱۷-۷. انحلالپذیری تعادلی Ag_3AsO_4 را در محلولی که با یکی از pH های زیر بافری شده است محاسبه کنید:

* (الف) ۳۰۰ * (ج) ۹۰۰

(ب) ۶۰۰ (د) ۱۲۰۰

۱۸-۷. حاصلضرب انحلالپذیری برای $\text{Pd}(\text{OH})_2$ برابر $10^{-31} \times 1.5$ است. انحلالپذیری این جسم را در آب خالص محاسبه کنید.

* ۱۹-۷. انحلالپذیری CuS را در آب خالص محاسبه کنید. از آنجا که انحلالپذیری کم است، می‌توان فرض کرد که وجود CuS ، pH محلول را تغییر نمی‌دهد و بنابراین،

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \times 100$$

۲۰-۷. ثابت تعادل برای CuCl_2^- با رابطه زیر داده شده است:

$$\text{Cu}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_2^- \quad K_f = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} = 3.2 \times 10^5$$

انحلالپذیری CuCl در محلولی که یکی از غلظت‌های تجزیه‌ای NaCl را دارد، چه خواهد بود:

(د) $M \times 10^{-3} \times 10$ ؟

* (الف) $M \times 10$

(ه) $M \times 10^{-4} \times 10$ ؟

(ب) $M \times 10^{-1} \times 10$ ؟

* (ج) $M \times 10^{-2} \times 10$ ؟

۲۱-۷. NaOH رقیق به درون محلولی که $M \times 10^{-5}$ به نسبت به Cu^{2+} و $M \times 10^{-4}$ به نسبت به Mn^{2+} است، وارد می شود.

(الف) چه هیدروکسیدی ابتدا رسوب خواهد کرد؟

(ب) چه غلظتی از OH^{-} برای شروع به رسوب کردن هیدروکسید اول لازم است؟

(ج) هنگام شروع به رسوب کردن هیدروکسید انحلالپذیرتر، غلظت کاتیونی که هیدروکسید با انحلالپذیری کمتر را تشکیل می دهد چه خواهد بود؟

* ۲۲-۷. با استفاده از $M \times 10^{-6} \times 10$ به عنوان معیار حذف کمی، عملی بودن یا نبودن هر یک از موارد زیر را تعیین کنید:

(الف) SO_4^{2-} برای جدا کردن Ba^{2+} از Sr^{2+} در محلولی که در آغاز $M \times 10^{-4}$ به نسبت به Sr^{2+} و $M \times 10^{-25}$ به نسبت به Ba^{2+} است.

(ب) SO_4^{2-} برای جدا کردن Ba^{2+} و Ag^{+} در محلولی که در آغاز $M \times 10^{-4}$ به نسبت به هر یک از کاتیونهاست. برای Ag_2SO_4 ، K_{sp} برابر $10^{-5} \times 10^{-6}$ است.

۲۳-۷. محلولی $M \times 10^{-4}$ به نسبت به Na_2SO_4 و $M \times 10^{-5}$ به نسبت به NaOH است. به این محلول، محلولی رقیق حاوی Pb^{2+} اضافه می شود.

(الف) چه ترکیبی ابتدا رسوب می کند، $Pb(OH)_2$ یا $PbSO_4$ ؟

[K_{sp} برای $Pb(OH)_2$ برابر است با $10^{-16} \times 10^{-8}$]

(ب) غلظت Pb^{2+} هنگام ظاهر شدن اولین رسوب چیست؟

(ج) چه غلظتی از Pb^{2+} برای شروع به رسوب کردن جسم انحلالپذیرتر لازم است؟

(د) هنگام شروع به رسوب کردن انحلالپذیر، غلظت آنیون اولی چه خواهد بود؟

* ۲۴-۷. یون نقره به عنوان یک واکنشگر برای جدا کردن I^{-} از SCN^{-} در محلولی که $M \times 10^{-6}$ به نسبت به KI و $M \times 10^{-7}$ به نسبت به NaSCN است، در نظر گرفته می شود.

(الف) غلظت Ag^{+} لازم برای کاهش غلظت I^{-} به $M \times 10^{-6} \times 10$ چه خواهد بود؟

(ب) هنگام شروع به رسوب کردن AgSCN، غلظت Ag^{+} چه خواهد بود؟

(ج) هنگام شروع به رسوب کردن AgSCN، نسبت SCN^{-} به I^{-} چیست؟

(د) هنگامی که غلظت Ag^{+} برابر $M \times 10^{-3} \times 10$ برسد، نسبت SCN^{-} به I^{-} چه خواهد بود؟

مراجع

1. A. Pinkus and A. M. Timmermans, *Bul. Sac. Belges*, 1937, 46, 46-73.
2. P. Hadjiioannou, G. D. Christian, C. E. Efstathiou, and D. P. Nikolelis, *Problem Solving in Analytical Chemistry*, pp. 145-149. New York: Pergamon, 1988.

اثر الکترولیتها بر تعادلهای شیمیایی

انحلالپذیری یک رسوب یونی معمولاً هنگام افزایش الکترولیت به آبی که در آن رسوب معلق شده است، افزایش می‌یابد. این پدیده با منحنیهای در شکل ۸-۱ به نمایش گذاشته شده است که انحلالپذیری سه رسوب را به صورت تابعی از غلظت پتاسیم نیترات محلول آبی نشان می‌دهند. اثر مشابهی با سایر نمکها مانند سدیم پرکلرات یا لیتیم برمید که حاوی هیچ‌یک از یونهای سازنده رسوبها نیستند مشاهده می‌شود. در هر حالت، هر اثر جاذبه الکتروستاتیکی اولیه خود را بین یونهای الکترولیت و یونهای با بار مخالف از رسوبها دارد. از آنجا که نیروی الکتروستاتیکی مربوط به تمام یونهای تک‌بار تقریباً یکسان است، سه نمک اساساً اثرهای یکسانی بر تعادلها نشان می‌دهند.

اثر الکترولیتها بر تعادلهای شیمیایی را گاهی اثر نمک می‌نامند.

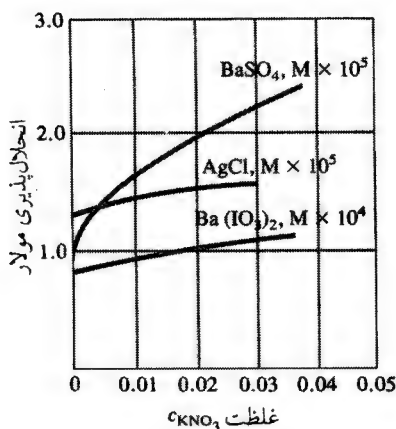
در این فصل شرایطی را که تحت آنها این اثر نمک از نظر بزرگی احتمالاً قابل توجه است و چگونه می‌توان تصمیمات کمی لازم را برای این اثر به عمل آورد، شرح می‌دهیم.

۸ الف. متغیرهایی که بر بزرگی اثر نمک مؤثرند

موقعیت هر تعادل حاوی شرکت‌کننده‌های یونی، تحت تأثیر بار روی یونهای واکنش‌دهنده و محصول و خاصیتی از محلول به نام قدرت یونی قرار می‌گیرد.

۸ الف - ۱. اثر بار واکنش‌دهنده‌ها و محصولات

مطالعات زیادی نشان داده است که بزرگی اثر الکترولیت تا حد زیادی به بار شرکت‌کننده‌ها در



شکل ۸-۱. اثر غلظت الکترولیت بر انحلالپذیری بعضی از نمکها

یک تعادل بستگی دارد. تنها هنگامی که گونه‌های خنثی درگیر باشند، موقعیت تعادل اساساً مستقل از غلظت الکترولیت است. با شرکت‌کننده‌های یونی، بزرگی اثر الکترولیت با بار افزایش می‌یابد. این تصمیم با سه منحنی انحلالپذیری در شکل ۸-۱ نشان داده شده است. مثلاً، توجه کنید که در $M \times 10^{-2}$ محلول پتاسیم نیترات، انحلالپذیری باریم سولفات با زوج یونهای با بار دوگانه خود، در مقایسه با آب خالص تقریباً ۲ برابر می‌شود. همین بار در غلظت الکترولیت، انحلالپذیری باریم یدات را تنها ۱٫۲۵ و انحلالپذیری نقره کلرید را تنها ۱٫۲ برابر افزایش می‌دهد.

۸ الف - ۲. اثر قدرت یونی

مطالعات سیستماتیک نشان داده است که اثر الکترولیت افزوده‌شده بر تعادلها، مستقل از، ماهیت شیمیایی الکترولیت است، ولی به خاصیتی از محلول به نام قدرت یونی وابسته است. این کمیت به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\mu = \frac{1}{2} ([A] Z_A^2 + [B] Z_B^2 + [C] Z_C^2 + \dots) \quad (۸-۱)$$

که در آن $[A]$ ، $[B]$ ، $[C]$ و ... نشانگر غلظتهای مولار A و B و C و ... و Z_A ، Z_B ، Z_C و ... بار آنهاست.

مثال ۸-۱

قدرت یونی محلولهای: (الف) محلول $M \times 10^{-1}$ از KNO_3 و (ب) محلول $M \times 10^{-1}$ از Na_2SO_4 را محاسبه کنید.

(الف) برای محلول KNO_3 ، $[K^+] = 0.1$ و $[NO_3^-] = 0.1$ برابر M اند و

$$\mu = 1/2 (0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

(ب) برای محلول Na_2SO_4 ، $[Na^+] = 0.2$ و $[SO_4^{2-}] = 0.1$.
بنابراین،

$$\mu = 1/2 (0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

مثال ۸-۲

قدرت یونی محلولی که $0.05 M$ نسبت به KNO_3 و $0.1 M$ نسبت به Na_2SO_4 است، چه خواهد بود؟

$$\mu = 1/2 (0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.35 M$$

با توجه به این مثالها، آشکار است که قدرت یونی یک محلول الکترولیت قوی متشکل از تنها یونهای تک‌بار، برابر با کل غلظت مولی آن نمک است. به هر حال، در صورتی که محلول حاوی یونهای با بار چندگانه باشد، قدرت یونی محلول بزرگتر از غلظت مولار خواهد بود. برای محلولهای با قدرت یونی $0.1 M$ یا کمتر، اثر الکترولیت مستقل از نوع یونهاست و تنها به قدرت یونی بستگی دارد. لذا، انحلالپذیری باریم سولفات در محلولهای آبی سدیم یدید، پتاسیم نیترات یا آلومینیم کلرید یکسان است، مشروط بر اینکه غلظت این گونه‌ها طوری باشد که قدرت یونی یکسان شود. توجه کنید این عدم وابستگی به گونه الکترولیت در قدرتهای یونی زیاد از بین می‌رود.

۸ الف - ۳. منبع اثر نمک

اثر نمک که هم‌اکنون شرح دادیم، از نیروهای جاذبه و دافعه الکتروستاتیکی بین یونهای یک

اثر بار بر قدرت یونی		
نوع الکترولیت	مثال	قدرت یونی *
۱ به ۱	NaCl	c
۱ به ۲	$Ba(NO_3)_2$ و Na_2SO_4	۳c
۱ به ۳	$Al(NO_3)_3$ و Na_3PO_4	۶c
۲ به ۲	$MgSO_4$	۴c

* c = مولاریته نمک

الکترولیت و یونهای درگیر در تعادل ناشی می‌شود. این نیروها باعث می‌شوند تا هر یون حاصل از واکنش دهنده تفکیک شده توسط پوششی از محلول حاوی مقدار اضافی جزئی از یونهای الکترولیت با بار مخالف احاطه شود. مثلاً، هنگامی که رسوب باریم سولفات با سدیم کلرید متعادل می‌شود، هر یون باریم حل شده توسط یک جو یونی احاطه می‌گردد، که به علت جاذبه و دافعه الکتروستاتیکی، یک بار خالص منفی کوچک روی هم‌رفته مربوط به دفع یونهای سدیم و جذب یونهای کلرید حمل می‌کند. به همین نحو، هر یون سولفات با یک جو یونی احاطه می‌شود که به طور جزئی مثبت است. این لایه‌های باردار باعث می‌شوند تا یونهای باریم تا حدی کمتر مثبت و یونهای سولفات تا حدی کمتر منفی در مقایسه با عدم وجود الکترولیت شوند. نتیجه این اثر کاهشی در جاذبه کلی بین یونهای باریم و یونهای سولفات و افزایشی در انحلالپذیری است که با افزایش تعداد یونهای الکترولیت در محلول زیادتر می‌شود. بدین معنی که غلظت مؤثر یونهای باریم و یونهای سولفات با افزایش قدرت یونی محیط، کاهش می‌یابد.

۸. ب. ضریب فعالیت

برای توصیف کمی غلظت مؤثر شرکت‌کننده‌ها در یک تعادل در هر قدرت یونی معین، شیمیدان از عبارتی به نام فعالیت، a ، استفاده می‌کند که برای گونه X به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a_x = \gamma_x [X] \quad (2-8)$$

که در آن a_x فعالیت گونه X ، $[X]$ غلظت مولار و γ_x یک کمیت بدون بعد به نام ضریب فعالیت است: ضریب فعالیت و لذا فعالیت X با قدرت یونی به نحوی تغییر می‌کند که جایگزینی a_x به جای $[X]$ در هر رابطه ثابت تعادل، مقدار عددی ثابت را از وابستگی به قدرت یونی آزاد می‌سازد. جهت روشن شدن موضوع، اگر $X_m Y_n$ یک رسوب باشد، رابطه حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_{sp} = a_X^m \cdot a_Y^n \quad (3-8)$$

با استفاده از معادله ۲-۸ خواهیم داشت

$$K_{sp} = \gamma_X^m \cdot \gamma_Y^n \cdot [X]^m [Y]^n = \gamma_X^m \cdot \gamma_Y^n \cdot K'_{sp} \quad (4-8)$$

فعالیت یک گونه معیاری از غلظت مؤثر آن است که توسط نزول نقطه انجماد آب، توسط رسانندگی الکتریکی و توسط اثر عمل جرم تعیین می‌شود.

که در آن K'_{sp} ثابت حاصلضرب انحلالپذیری غلظتی و K_{sp} ثابت تعادل ترمودینامیکی

است.^۱ ضریبهای فعالیت γ_x و γ_y با قدرت یونی طوری تغییر می کنند تا مقدار عددی K_{sp} را ثابت و مستقل از قدرت یونی نگه دارند (برخلاف ثابت غلظتی K'_{sp}).

ثابت‌های تعادل مبتنی بر غلظت را بدون توجه به نوع تعادل درگیر، معمولاً با علامت (') نشان می دهند. مثلاً، برای تفکیک آب $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ می توانیم ثابت حاصلضرب یونی ترمودینامیکی را به صورت زیر بنویسیم:

$$\begin{aligned} K_w &= a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-} \\ &= \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot [H_3O^+][OH^-] \\ &= \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot K'_w \end{aligned}$$

که در آن

$$K'_w = [H_3O^+][OH^-]$$

ثابت تفکیک اسید/باز مبتنی بر غلظت K'_a و K'_b به طریق مشابه تعریف می شود. همچنانکه $As \mu \rightarrow 0, \gamma_x \rightarrow 1, a_x \rightarrow [X], K'_{sp} \rightarrow K_{sp}$.

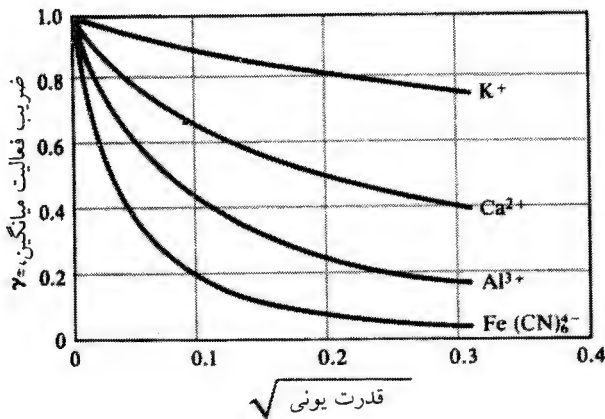
۸-۱. خواص ضریب فعالیت

ضریب فعالیت خواص زیر را دارد:

۱. ضریب فعالیت یک گونه معیاری از تأثیرگذاری آن گونه بر تعادلی است که در آن گونه یک شرکت کننده است. در محلولهای خیلی رقیق که در آنها قدرت یونی حداقل است، این تأثیرگذاری ثابت می شود و ضریب فعالیت واحد است. در چنین مواردی، فعالیت و غلظت مولار یکسان می شوند (ثابت‌های ترمودینامیکی و تعادلی غلظتی نیز برابرند). به هر حال، با افزایش قدرت یونی، یک یون مقداری از مؤثر بودن خود را از دست می دهد و ضریب فعالیت آن کاهش می یابد. این رفتار را می توان برحسب معادله های ۲-۸ و ۳-۸ خلاصه کرد. در قدرتهای یونی متوسط، $\gamma_x < 1$ ؛ همچنانکه محلول به رقت بی نهایت نزدیک می شود، $\gamma_x \rightarrow 1$ و لذا $a_x \rightarrow [X]$. در قدرتهای یونی زیاد، ($\mu > 0.1 M$)، ضریب فعالیت اغلب افزایش می یابد و ممکن است حتی از واحد بزرگتر شود. از آنجا که تفسیر رفتار محلولها در این ناحیه مشکل است، بحث خود را به ناحیه قدرت یونی کم یا متوسط محدود می کنیم (یعنی جایی که $\mu \leq 0.1 M$).

تغییرات نوعی ضریب فعالیت به صورت تابعی از قدرت یونی در شکل ۲-۸ نشان داده شده است.

۱. در فصلهایی که بعداً می آیند، نماد (') را تنها هنگامی به کار می بریم که لازم باشد بین ثابت‌های ترمودینامیکی و تعادل غلظتی تفاوت قائل شویم.



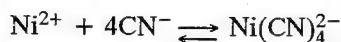
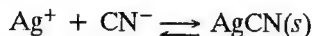
شکل ۸-۲. اثر قدرت یونی بر ضریب فعالیت

۲. در محلولهایی که خیلی غلیظ نیستند، ضریب فعالیت یک گونه معین مستقل از ماهیت الکترولیت است و تنها به قدرت یونی بستگی دارد.

۳. برای یک قدرت یونی معین، ضریب فعالیت یک یون با افزایش بار حمل شده توسط گونه، از واحد فاصله بیشتر می‌گیرد. این اثر در شکل ۸-۲ نشان داده شده است. ضریب فعالیت یک مولکولی بی‌بار، بدون توجه به قدرت یونی، تقریباً واحد است.

۴. در هر قدرت یونی داده شده، ضریب فعالیت یونهای با بار یکسان، تقریباً برابر است. تغییرات کوچک مشاهده شده را می‌توان با قطر مؤثر یونهای آبپوشیده ارتباط داد.

۵. ضریب فعالیت یک یون یعنی، رفتار مؤثر آن را در تمام تعادلهایی که آن یون یک شرکت‌کننده است، توصیف می‌کند. مثلاً، در یک قدرت یونی داده شده، یک ضریب فعالیت تک برای یون سیانید، اثر آن گونه را بر هر یک از تعادلهای زیر بیان می‌کند:



۸ ب - ۲. معادله دبی - هوکل

در سال ۱۹۲۳، دبی و هوکل^۱، الگوی جو یونی را که در بخش ۸ الف - ۳ توصیف شد، برای

به دست آوردن یک رابطه نظری به کار بردند که امکان محاسبه ضریب فعالیت یون را از بار و اندازه میانگین یون میسر می سازد [۱]. این معادله که به نام معادله دبای-هوکل معروف است، شکل زیر را دارد:

$$-\log \gamma_x = \frac{0.51 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha_x \sqrt{\mu}} \quad (5-8)$$

که در آن:

γ_x = ضریب فعالیت گونه X

Z_x = بار روی گونه X

μ = قدرت یونی محلول

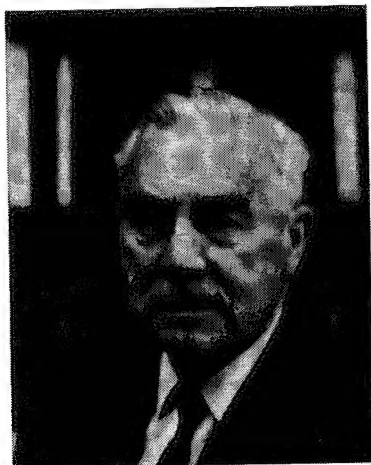
α_x = قطر مؤثر یون X آبپوشیده بر حسب نانومتر ($10^{-9} m$)

هنگامی که μ کمتر از 0.1 است، $1 + \sqrt{\mu} \approx 1$ و معادله ۵-۸ به صورت زیر ساده می شود،

$$-\log \gamma_x = 0.51 Z_x^2 \times \sqrt{\mu}$$

این معادله را قانون حد دبای-هوکل (DHLL) می نامند. لذا در محلولهای با قدرت یونی خیلی کم، می توان DHLL را برای محاسبه ضریب فعالیت تقریبی به کار برد.

ثابتهای 0.51 و 3.3 در محلولهای آبی در $25^\circ C$ اعمال پذیرند؛ مقادیر دیگری را باید در سایر دماها به کار برد.



پیتر دبای (۱۸۸۴ تا ۱۹۶۶) در اروپا متولد گردید و در همانجا فارغ التحصیل شد؛ وی در سال ۱۹۴۰ استاد شیمی دانشگاه کرنل شد. اشتهاارد دبای برای کارهایش در چند زمینه مختلف شیمی از جمله محلولهای الکترولیت، پراش پرتو ایکس، و خواص مولکولهای قطبی است. وی در سال ۱۹۳۶ جایزه نوبل در شیمی را دریافت کرد.

متأسفانه، عدم قطعیت قابل توجهی دربارهٔ بزرگی α_x در معادلهٔ ۸-۵ وجود دارد. به نظر می‌رسد که مقدار آن تقریباً 3 nm را برای اکثر یونهای تک بار باشد؛ بنابراین، برای این گونه‌ها، مخرج کسر معادلهٔ دبای-هوکل به تقریباً $1 + \sqrt{\mu}$ ساده می‌شود. برای یونهای با بار بیشتر، α_x ممکن است به بزرگی 10 nm برسد. این افزایش در اندازه با افزایش در بار، از نظر شیمیایی قابل درک است. هر چقدر بار روی یون زیادتر شود، تعداد مولکولهای قطبی آب در لایهٔ حلالپوشی حول یون نگه داشته می‌شوند، افزایش می‌یابد. شایان توجه است که عبارت دوم در مخرج کسر در مقایسه با عبارت دوم هنگامی کوچک می‌شود که قدرت یونی کمتر از 10^{-6} باشد؛ بنابراین، در این قدرتهای یونی، عدم قطعیت در α_x در محاسبهٔ ضریب فعالیت از اهمیت ناچیزی برخوردار است. کیلانند [۲] مقدار α_x را برای تعداد بی‌شماری یون از داده‌های تجربی گوناگونی به دست آورده است. بهترین مقادیر وی برای قطرهای مؤثر در جدول ۸-۱ داده شده است. ضریبهای فعالیت محاسبه شده از معادلهٔ ۸-۵ با استفاده از این مقادیر برای پارامتر اندازه نیز در جدول آمده است. اندازه‌گیریهای تجربی ضریب فعالیت یک یون تک، مانند آنچه که در جدول ۸-۱ نشان داده شده است، متأسفانه غیرممکن است، زیرا تمام روشهای تجربی تنها یک ضریب فعالیت میانگین برای یونهای با بار مثبت و با بار منفی در یک محلول به دست می‌دهند. به عبارت دیگر، نمی‌توان خواص یونهای منفرد را در تماس با یونهای مقابل با بار مخالف و مولکولهای حلال اندازه گرفت. به هر حال شایان ذکر است که ضریب فعالیت میانگین محاسبه شده از داده‌های جدول ۸-۱ با مقادیر تجربی کاملاً مطابقت دارد.

مثال ۸-۳

با استفاده از معادله ۸-۵، ضریب فعالیت Hg^{2+} را در محلولی که قدرت یونی آن 0.085 است، محاسبه کنید. قطر مؤثر یون را برابر 0.5 nm در نظر بگیرید. مقدار محاسبه شده را با $\gamma_{\text{Hg}^{2+}}$ به دست آمده توسط درون‌یابی داده‌ها از جدول ۸-۱ مقایسه کنید.

$$-\log \gamma_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{(0.51)(2)^2 \sqrt{0.085}}{1 + (3.3)(0.5) \sqrt{0.085}} = 0.4016$$

$$\frac{1}{\gamma_{\text{Hg}^{2+}}} = 2.52$$

$$\gamma_{\text{Hg}^{2+}} = 0.397 = 0.40$$

با توجه به جدول ۸-۱، $\gamma_{\text{Hg}^{2+}}$ هنگامی که $\mu = 0.100$ و برابر 0.38 هنگامی که $\mu = 0.050$ است. لذا برای 0.085 μ .

جدول ۸-۱ ضریبهای فعالیت برای یونها در ۲۵°C*

ضریب فعالیت در قدرت یونی نشان داده شده						یون
α_{∞}	nm	۰.۰۰۱	۰.۰۰۵	۰.۰۱	۰.۰۵	۱
۰.۹	۰.۹۶۷	۰.۹۳۳	۰.۹۱۴	۰.۸۶	۰.۸۳	H_3O^+
۰.۶	۰.۹۶۵	۰.۹۲۹	۰.۹۰۷	۰.۸۴	۰.۸۰	$Li^+, C_6H_5COO^-$
۰.۴۵-۰.۴	۰.۹۶۴	۰.۹۲۸	۰.۹۰۲	۰.۸۲	۰.۷۸	$Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-, OAc^-$
۰.۳۵	۰.۹۶۴	۰.۹۲۶	۰.۹۰۰	۰.۸۱	۰.۷۶	$OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-$
۰.۳	۰.۹۶۴	۰.۹۲۵	۰.۸۹۹	۰.۸۰	۰.۷۶	$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCOO^-$
۰.۲۵	۰.۹۶۴	۰.۹۲۴	۰.۸۹۸	۰.۸۰	۰.۷۵	$Rb^+, Cs^+, Ti^+, Ag^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Be^{2+}$
۰.۸	۰.۸۷۲	۰.۷۵۵	۰.۶۹	۰.۵۲	۰.۴۵	$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+},$ فنالات ^{۲-}
۰.۶	۰.۸۷۰	۰.۷۴۹	۰.۶۷۵	۰.۴۸	۰.۴۰	$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}, Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}$
۰.۵	۰.۸۶۸	۰.۷۴۴	۰.۶۷	۰.۴۶	۰.۳۸	$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}$
۰.۴۵	۰.۸۶۸	۰.۷۴۲	۰.۶۶۵	۰.۴۶	۰.۳۷	$Th^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$
۰.۴۰	۰.۸۶۷	۰.۷۴۰	۰.۶۶۰	۰.۴۴	۰.۳۶	$Fe(CN)_6^{4-}$
۰.۹	۰.۷۳۸	۰.۵۴	۰.۴۴	۰.۲۴	۰.۱۸	
۰.۴	۰.۷۲۵	۰.۵۰	۰.۴۰	۰.۱۶	۰.۰۹۵	
۱	۰.۵۸۸	۰.۳۵	۰.۲۵۵	۰.۱۰	۰.۰۶۵	
۰.۵	۰.۵۷	۰.۳۱	۰.۲۰	۰.۰۴۸	۰.۰۲۱	

*گرفته شده از مرجع ۲

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 0.38 + \frac{(0.100 - 0.085)}{(0.100 - 0.050)} (0.46 - 0.38) = 0.404 = 0.40$$

مقادیر برای ضریبهای فعالیت در قدرتهای یونی فهرست نشده در جدول ۸-۱ را می توان با درونیابی نشان داده شده در اینجا، تخمین زد.

با استفاده از رابطه دبی-هوکل و داده های جدول ۸-۱، ضریبهای فعالیت رضایت بخشی

برای قدرتهای یونی تا حدود 10^{-4} به دست می‌آید. بیش از این مقدار، معادله موفق نیست، و باید از ضریبهای فعالیت میانگین تعیین شده به طریق تجربی استفاده کرد.

۸-۳. محاسبات تعادلی با استفاده از ضریب فعالیت

محاسبات تعادلی با فعالیتهای، مقادیری به دست می‌دهند که در مقایسه با مقادیر به دست آمده توسط غلظتهای مولار، توافق بهتری با نتایج تجربی دارند. ثابتهای تعادل یافت شده در جدول براساس فعالیتهای استوارند (مگر اینکه مواد دیگری مشخص شده باشد)، و لذا ثابتهای تعادل ترمودینامیکی‌اند. مثالهایی که در زیر می‌آید، چگونگی کاربرد ضریبهای فعالیت از جدول ۸-۱ را در چنین داده‌هایی به نمایش می‌گذارند.

مثال ۸-۴

خطای نسبی به وجود آمده با نادیده گرفتن فعالیتهای را در محاسبه انحلالپذیری $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ در محلول $0.33 \text{ M Mg}(\text{IO}_3)_2$ به دست آورید. حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی برای $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ برابر 1.57×10^{-9} است (پیوست ۱).

$$K_{sp} = a_{\text{Ba}^{2+}} \times a_{\text{IO}_3^-}^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

که در آن $a_{\text{Ba}^{2+}}$ و $a_{\text{IO}_3^-}^2$ فعالیت یونهای باریم و یدات‌اند. با جایگزینی ضریبهای فعالیت و غلظتها از معادله ۸-۲ به جای فعالیتهای، خواهیم داشت

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times [\text{IO}_3^-]^2 \gamma_{\text{IO}_3^-}^2$$

که در آن $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ و $\gamma_{\text{IO}_3^-}^2$ ضریب فعالیت یونهای مربوط‌اند. با نوآرایی این رابطه خواهیم داشت

$$K'_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = \frac{K_{sp}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times \gamma_{\text{IO}_3^-}^2} \quad (8-6)$$

که در آن K'_{sp} حاصلضرب انحلالپذیری مبتنی بر غلظت است. قدرت یونی محلول با جایگزینی در معادله ۸-۱ به دست می‌آید:

$$\mu = 1/2 ([\text{Mg}^{2+}] \times 2^2 + [\text{IO}_3^-] \times 1^2)$$

$$= 1/2 (0.33 \times 4 + 1 \times 1) = 0.99 \approx 1.0$$

در محاسبه μ ، فرض کرده‌ایم که یونهای Ba^{2+} و IO_3^- حاصل از رسوب تأثیر قابل توجهی بر

قدرت یونی محلول ندارند. با توجه به انحلالپذیری کم باریم یدات و غلظت نسبتاً زیاد $Mg(IO_3)_2$ ، این ساده‌سازی قابل قبول است. در مواردی که نمی‌توان از چنین فرضی استفاده کرد، غلظت دو یون را می‌توان با محاسبه انحلالپذیری که در آن فعالیتها و غلظتها یکسان فرض می‌شوند (مانند مثالهای ۳-۳ و ۴-۳) تقریب زد. سپس می‌توان با وارد کردن این غلظتها، مقادیر بهتری برای μ به دست آورد.

با توجه مجدد به جدول ۸-۱، مشاهده می‌کنیم که در قدرت یونی ۰٫۱،

$$\gamma_{Ba^{2+}} = 0.38$$

$$\gamma_{IO_3^-} = 0.78$$

در صورتی که قدرت یونی محاسبه شده با قدرت یونی یکی از ستونهای جدول مطابقت نداشته باشد، $\gamma_{Ba^{2+}}$ و $\gamma_{IO_3^-}$ را می‌توان از معادله ۸-۵، یا با درونیابی بین مقادیر در جدول محاسبه کرد. با جایگزینی در رابطه حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی خواهیم داشت

$$K'_{sp} = \frac{1.57 \times 10^{-9}}{(0.38)(0.78)^2} = 6.8 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = 6.8 \times 10^{-9}$$

چنانچه مانند محاسبات انحلالپذیری قبلی عمل کنیم

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری}$$

$$[IO_3^-] = 0.066$$

$$[Ba^{2+}](0.066)^2 = 6.9 \times 10^{-8}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = 1.56 \times 10^{-6} \text{ M}$$

انحلالپذیری را مانند آنچه که قبلاً نشان داده شد، با صرف نظر کردن از فعالیتها محاسبه می‌کنیم. یعنی،

$$[Ba^{2+}](0.066)^2 = 1.57 \times 10^{-9}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = 3.60 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{3.60 \times 10^{-7} - 1.56 \times 10^{-6}}{1.56 \times 10^{-6}} \times 100\% = -77\%$$

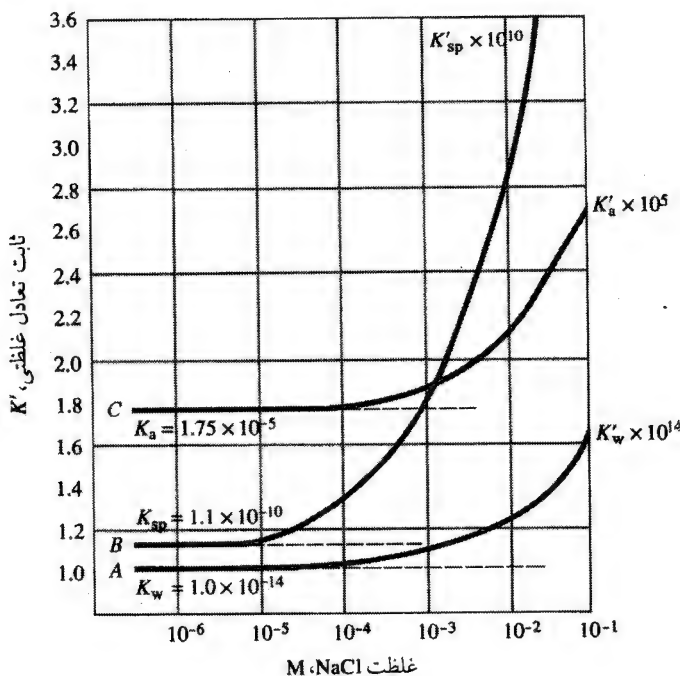
۸ ب-۴. اثر قدرت یونی بر انواع تعادلهای

اثر قدرت یونی بر سه نوع متداول تعادل شیمیایی در شکل ۸-۳ نشان داده شده است. منحنی A نموداری از حاصلضرب غلظت مولار هیدرونیوم و یون هیدروکسید ($\times 10^{14}$) به صورت تابعی

ثابتهای تعادلی مبتنی بر غلظت را معمولاً با اضافه کردن یک علامت (') نشان می‌دهند، مثلاً K'_w ، K'_a و K'_{sp} .

از قدرت یونی است. در هر مورد، قدرت یونی با سدیم کلرید تغییر داده شده. این حاصلضرب یونی مبتنی بر غلظت را با K'_w نشان می‌دهند. در قدرتهای یونی کم، K'_w مستقل از غلظت الکترولیت و برابر با $10^{-14} \times 100$ می‌شود که ثابت حاصلضرب یونی ترمودینامیکی برای آب، K_w ، است. یک رابطه که مقدار عددی آن هنگام رسیدن یک پارامتر غلظتی به صفر، به مقدار ثابتی می‌رسد، مانند رابطه ثابت حاصلضرب یونی، اغلب قانون حد نامیده می‌شود. ثابتهای عددی به دست آمده در حد را مقادیر حد می‌نامند.

محور عمودی برای منحنی B در شکل ۸-۳ برابر است با حاصلضرب غلظت مولار یونهای



شکل ۸-۳. اثر غلظت الکترولیت بر ثابتهای تعادلی پایه غلظتی

باریم و سولفات ($10^{-10} \times$) در محلول سیرشده‌ای از باریم سولفات. این حاصلضرب انحلالپذیری پایه غلظتی را با K'_{sp} نشان می‌دهند. در غلظت پایین الکترولیت، K'_{sp} یک مقدار حدّ برابر با $10^{-10} \times 1.1$ دارد که مقدار ترمودینامیکی پذیرفته‌شده ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای باریم سولفات است.

همچنان‌که غلظت الکترولیت خیلی کم می‌شود، ثابت تعادل پایه غلظتی به مقدار ترمودینامیکی آن نزدیک می‌شود: K_w ، K_{sp} و K_a .

منحنی C نموداری از K'_a ($10^{-5} \times$) خارج‌قسمت غلظت برای تعادل شامل تفکیک استیک اسید به صورت تابعی از غلظت الکترولیت است. در اینجا مجدداً، تابع عرض به مقدار حدّ K_a می‌رسد که ثابت تفکیک ترمودینامیکی اسید برای استیک اسید است. خطاهای نقطه‌چین در شکل ۳-۸ نشانگر رفتار ایده‌آل حل شده‌هاست. توجه کنید که انحراف از ایده‌آل بودن می‌تواند قابل توجه باشد. مثلاً، حاصلضرب غلظت مولار یونهای هیدروژن و هیدروکسید در آب خالص از $10^{-14} \times 1.0$ به حدود $10^{-14} \times 1.7$ در محلولی که M ۱۰ نسبت به سدیم کلرید است، افزایش می‌یابد. اثر حتی در مورد باریم سولفات آشکارتر است. در اینجا، K'_{sp} در M ۱۰ سدیم کلرید بیش از دو برابر مقدار حدّ آن است.

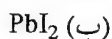
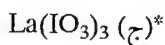
۸-۵. حذف ضریبهای فعالیت در محاسبات تعادلی

معمولاً در کاربردهای قانون تعادل، از ضریبهای فعالیت صرف‌نظر می‌کنیم و به‌سادگی غلظت‌های مولار را به کار می‌بریم. این روش محاسبات را ساده می‌کند و مقدار داده‌های مورد نیاز را تا حدّ زیادی کاهش می‌دهد. برای اکثر هدفها، خطای واردشده توسط فرض واحد برای ضریب فعالیت به حدّی بزرگ نیست که به نتیجه‌گیریهای غلظتی منجر شود. به هر حال، با توجه به مثالهای قبلی، مشاهده می‌شود که حذف ضریبهای فعالیت ممکن است خطای عددی قابل توجهی در محاسبات از این نوع به وجود آورد. مثلاً، توجه کنید که صرف‌نظر کردن از فعالیتها در مثال ۸-۴، به خطایی در حدود ۷۷٪- نسبی منجر می‌شود. در مورد شرایطی که در آنها جایگزینی غلظت برای فعالیت ممکن است به بزرگترین خطا منجر شود، هوشیار باشید. تفاوت‌های قابل توجه هنگامی تحقق می‌یابد که قدرت یونی بزرگ باشد (10^{-1} یا بزرگتر)، یا هنگامی که یون دیگر شامل بارهای چندگانه باشد (جدول ۸-۱). در مورد محلولهای رقیق (قدرت یونی کمتر از 10^{-1}) نالکترولیتها یا یونهای تک‌بار، استفاده از غلظتها در محاسبات قانون جرم اغلب نتایج نسبتاً صحیحی در اختیار می‌گذارد.

۸. ج. سوالات و مسائل

- * ۸-۱. بین موارد زیر تمایز قائل شوید:
(الف) فعالیت و ضریب فعالیت
(ب) ثابتهای تعادل غلظتی و ترمودینامیکی
- ۸-۲. خواص کلی ضریبهای فعالیت را فهرست کنید.
- * ۸-۳. با صرفنظر کردن از هرگونه اثر به وجود آمده توسط تغییرات حجم، انتظار دارید قدرت یونی با افزایش NaOH به محلول رقیقی از موارد زیر (۱) زیاد شود، (۲) کم شود، (۳) اساساً ثابت باقی بماند:
- (الف) منیزیم کلرید $Mg(OH)_2$ تشکیل می شود؟
(ب) هیدروکلریک اسید؟
(ج) استیک اسید؟
- ۸-۴. با صرفنظر کردن از هرگونه اثر به وجود آمده توسط تغییرات حجم، انتظار دارید قدرت یونی با افزایش آهن (III) کلرید به اجسام زیر (۱) زیاد شود، (۲) کم شود، (۳) اساساً بدون تغییر باقی بماند:
- (الف) HCl ؟
(ب) $NaOH$ ؟
(ج) $AgNO_3$ ؟
- * ۸-۵. چرا شیب منحنی B در شکل ۸-۳ بزرگتر از شیب منحنی A است؟
- ۸-۶. مقدار عددی ضریب فعالیت محلول آبی آمونیاک (NH_3) در قدرت یونی ۰٫۱ چیست؟
- ۸-۷. قدرت یونی محلولهای زیر را محاسبه کنید:
- * (الف) $M = ۰٫۴۰$ به نسبت به $FeSO_4$ ؟
(ب) $M = ۰٫۲۰$ به نسبت به $(NH_4)_2CrO_4$ ؟
(ج) $M = ۰٫۱۰$ به نسبت به $FeCl_3$ و $M = ۰٫۲۰$ به نسبت به $FeCl_2$ ؟
(د) $M = ۰٫۶۰$ به نسبت به $La(NO_3)_3$ و $M = ۰٫۳۰$ به نسبت به $Fe(NO_3)_2$ ؟
- ۸-۸. با استفاده از معادله ۸-۵، ضریب فعالیت یونهای زیر را محاسبه کنید:
- * (الف) Fe^{3+} در $\mu = ۰٫۰۷۵$ ؟
(ج) Ce^{4+} در $\mu = ۰٫۰۸۰$ ؟
(ب) Pb^{2+} در $\mu = ۰٫۰۱۲$ ؟
(د) Sr^{++} در $\mu = ۰٫۰۶۰$ ؟
- * ۸-۹. ضریب فعالیت را برای گونه‌های در مسئله ۸-۸ با درونیایی داده‌ها در جدول ۸-۱ محاسبه کنید.

۸-۱۰. برای محلولی که در آن μ برابر $10^{-2} \times 50$ است، K'_{sp} را برای ترکیبات زیر محاسبه کنید:



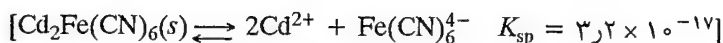
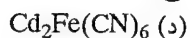
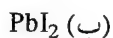
۸-۱۱. با استفاده از فعالیتهای انحلالپذیری مولار Zn(OH)₂ را در محلولهای زیر محاسبه کنید:



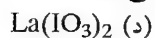
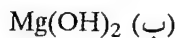
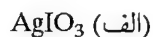
(ج) محلولی که از مخلوط کردن ۲۰.۰ mL از ۰.۲۵۰ M KOH با ۸۰.۰ mL از ۰.۲۵۰ M ZnCl₂ حاصل می شود.

(د) محلولی که هنگام مخلوط کردن ۲۰.۰ mL از ۰.۱۰۰ M KOH با ۸۰.۰ mL از ۰.۲۵۰ m ZnCl₂ حاصل می شود.

۸-۱۲. انحلالپذیری ترکیبات زیر را در محلول ۰.۳۳۳ M Mg(ClO₄)₂ با استفاده از (۱) فعالیتهای و (۲) غلظتهای مولار محاسبه کنید:



۸-۱۳. انحلالپذیری ترکیبات زیر را در محلول ۰.۱۶۷ M Ba(NO₃)₂ با استفاده از (۱) فعالیتهای و (۲) غلظتهای مولار محاسبه کنید:



مراجع

1. P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, **1923**, 24, 185.
2. J. Kiell and J. Amer. Chem. Soc., **1937**, 59, 1675.

روشهای تیتراسنجی تجزیه

روشهای تیتراسنجی شامل گروهی بزرگ و توانمند از روشهای کمی است که براساس اندازه‌گیری مقدار یک واکنشگر با مقدار معلوم که توسط آنالیت مصرف می‌شود، استوارند. تیتراسنجی حجمی شامل اندازه‌گیری حجم یک محلول با غلظت معلوم است که برای واکنش کردن کامل با آنالیت مورد نیاز است. تیتراسنجی وزنی تنها از این نظر تفاوت دارد که به جای حجم واکنشگر، جرم آن اندازه‌گیری می‌شود. در تیتراسنجی کولن‌سنجی، «واکنشگر» یک جریان الکتریکی مستقیم ثابت با بزرگی معلوم است که با آنالیت واکنش می‌دهد. در این فن، زمان لازم برای کامل شدن واکنش الکتروشیمیایی اندازه‌گیری می‌شود.

سه نوع تیتراسنجی کمی عبارت است از حجم‌سنجی، وزن‌سنجی و کولن‌سنجی. تیتراسنجی حجمی متداولترین آنهاست.

روشهای تیتراسنجی به طور گسترده‌ای برای تجزیه‌های روزمره به کار گرفته می‌شوند، زیرا این روشها سریع، راحت و صحیح‌اند و به سادگی خودگردان می‌شوند. تیتراسنجی حجمی در این فصل بررسی می‌شود؛ اطلاعات بیشتر دربارهٔ نظریه و کاربردها در فصلهای ۱۰ تا ۱۸ در اختیار قرار می‌گیرد. تیتراسنجی کولن‌سنجی در بخش ۱۹ د-۵ بحث می‌شود.

۹الف. برخی از جنبه‌های عمومی تیتراسنجی حجمی

۹الف-۱. تعریف عبارت‌ها

محلول استاندارد (یا تیتراکنندهٔ استاندارد) واکنشگری با غلظت معلوم است که برای انجام یک تجزیهٔ تیتراسنجی به کار برده می‌شود. تیتراسیون با افزایش کند یک محلول استاندارد از بوریت یا

یک وسیلهٔ تحویل‌دهندهٔ مایع دیگری به محلولی از آنالیت انجام می‌شود تا اینکه قضاوت کنیم واکنش بین این دو کامل شده است. حجم واکنش مورد نیاز برای کامل شدن تیتراسیون از تفاوت بین قرائتهای آغازی و نهایی بورت تعیین می‌شود.

نقطهٔ هم‌ارزی در یک تیتراسیون هنگامی فرا می‌رسد که مقدار تیتروکنندهٔ اضافه‌شده از نظر شیمیایی هم‌ارز مقدار آنالیت در نمونه باشد. مثلاً، نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسیون سدیم کلرید با نقره‌نیتрат بعد از دقیقاً ۱ مول یون نقره به‌ازای هر مول یون کلرید در نمونه تحقق می‌یابد. نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسیون سولفوریک اسید با سدیم هیدروکسید، بعد از افزایش ۲ مول باز برای هر مول اسید فرا می‌رسد.

گاهی لازم است مقداری اضافی از تیتروکنندهٔ استاندارد اضافه و سپس مقدار اضافی توسط تیتراسیون معکوس با یک تیتروکنندهٔ استاندارد دوم تعیین شود. در اینجا، نقطهٔ هم‌ارزی متناظر با نقطه‌ای است که در آن مقدار تیتروکنندهٔ اولیه از نظر شیمیایی هم‌ارز مقدار آنالیت به علاوه مقدار تیتروکنندهٔ معکوس است.

تیتراسیون معکوس اغلب هنگامی لازم می‌شود که سرعت واکنش بین آنالیت و واکنشگر کند باشد، یا هنگامی که محلول استاندارد پایدار نباشد.

۹ الف - ۲. نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی

نقطهٔ هم‌ارزی تیتراسیون یک نقطهٔ نظری است که به طور تجربی نمی‌توان آن را تعیین کرد. در عوض، تنها می‌توان با مشاهدهٔ یک تغییر فیزیکی مربوط به شرط هم‌ارزی، موفقیت آن را تخمین زد. این تغییر را نقطهٔ پایانی تیتراسیون می‌نامند. هر کوششی به عمل می‌آید تا مطمئن شویم که هر تفاوتی در حجم یا جرم بین نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی کوچک است. با این حال، چنین تفاوتی، به علت نقایص در تغییرات فیزیکی و در توانایی ما برای مشاهدهٔ آنها، وجود دارد. تفاوت در حجم یا جرم بین نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی خطای تیتراسیون است.

شناساگر اغلب به محلول آنالیت اضافه می‌شود تا یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده (نقطهٔ پایانی) در نزدیکی نقطهٔ هم‌ارزی به دست دهد. چنانچه مشاهده خواهیم کرد، تغییرات بزرگی در غلظت نسبی آنالیت یا تیتروکننده در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی روی می‌دهد. این تغییرات غلظت باعث می‌شود تا ظاهر شناساگر تغییر کند. تغییرات شناساگر نوعی عبارت‌اند از ظاهر شدن یا ناپدید شدن رنگ، ظاهر شدن یا ناپدید شدن کدری.

در روشهای حجم‌سنجی، خطای تیتراسیون E_t با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E_t = V_{ep} - V_{eq}$$

که در آن V_{eq} حجم نظری واکنشگر لازم برای رسیدن به نقطه هم‌ارزی و V_{ep} حجم واقعی به کار رفته برای رسیدن به نقطه پایانی است.

اغلب از دستگاهها برای آشکارسازی نقطه پایانی استفاده می‌کنیم. این دستگاهها به برخی از خواص محلول که به طریق مشخصه‌ای طی تیتراسیون تغییر می‌کنند، جواب می‌دهند. برخی از این دستگاهها عبارت‌اند از ولت‌سنجها، آمپرسنجها، و مقاومت سنجها؛ رنگ‌سنجها؛ pH سنجها؛ تباتهای دما؛ و شکست‌سنجها.

۹ الف - ۳. استانداردهای اولیه

استاندارد اولیه ترکیب بسیار خالصی است که به عنوان یک ماده مرجع در تمام روشهای تیتراسنجی جرمی یا حجمی به کار برده می‌شود. صحت روش به طور بحرانی به خواص این ترکیب بستگی دارد. مشخصات مهم برای یک استاندارد اولیه عبارت‌اند از:

۱. خلوص زیاد. روشهای مشخصی برای تأکید خلوص باید در دسترس باشد.
۲. پایداری در هوا
۳. عدم وجود آب آبیوشیده، به نحوی که ترکیب جامد با تغییرات در رطوبت نسبی تغییر نکند.

۴. در دسترس بودن با قیمت مناسب

۵. پایداری قابل قبول در محیط تیتراسیون

۶. جرم مولی نسبتاً زیاد به نحوی که خطای نسبی همراه با توزین استاندارد به حداقل برسد.
- ترکیباتی که این مشخصات را دارند یا حتی مشخصات آنها نزدیک به این مشخصات ذکر شده است بسیار محدودند و تنها تعداد محدودی اجسام استاندارد اولیه در اختیار شیمیدان قرار دارد. در نتیجه، گاهی ترکیبات با خلوص کمتری را باید به جای یک استاندارد اولیه به کار برد. خلوص چنین استاندارد ثانویه‌ای را باید با تجزیه دقیق مشخص کرد.

۹ ب. محلولهای استاندارد

محلولهای استاندارد نقشی اصلی در تمام روشهای تیتراسنجی تجزیه بازی می‌کنند. بنابراین، بهتر است خواص مطلوب این محلولها، چگونگی تهیه و طرز بیان غلظت آنها را بررسی کنیم.

۹ ب - ۱. خواص مطلوب محلول استاندارد

محلول استاندارد برای روش تیتراسنجی باید خواص زیر را داشته باشد:

۱. به حدی پایدار باشد که غلظت آن تنها به یک بار تعیینی نیاز داشته باشد.

۲. با آنالیت با چنان سرعتی واکنش دهد که زمان لازم بین افزایشهای واکنشگر به حداقل برسد.
۳. با آنالیت به طور کامل یا تقریباً کامل واکنش دهد به نحوی که نقطه پایانی رضایت بخشی به دست آید.
۴. متحمل واکنشی گزینشی با آنالیت شود که بتوان آن را با یک معادله موازنه ساده توصیف کرد.

تعداد کمی واکنشگر تمام این خواص ایده آل را دارند.

۹ ب - ۲. روشها برای مشخص کردن غلظت محللهای استاندارد

صحت یک روش تیتراژ نمی تواند بهتر از صحت غلظت محلول استاندارد به کار رفته در تیتراژ باشد. دو روش اساسی برای تعیین غلظت چنین محللهایی به کار برده می شود. اولی روش مستقیم است که در آن مقدار به دقت توزین شده ای از استاندارد اولیه در حلال مناسبی حل و در یک بالن حجم سنجی تا حجم دقیقاً معلومی رقیق می شود. روش دوم با استاندارد کردن است که در آن تیتراژ کننده ای که باید استاندارد شود برای تیتراژ کردن (۱) مقدار توزین شده ای از یک استاندارد اولیه، (۲) مقدار توزین شده ای از یک استاندارد ثانویه و یا (۳) حجم معلومی از محلول استاندارد دیگری به کار برده می شود. تیتراژ کننده ای که در برابر یک استاندارد ثانویه، یا در برابر محلول استاندارد دیگری استاندارد می شود، گاهی محلول استاندارد ثانویه نامیده می شود. غلظت یک محلول استاندارد ثانویه، در مقایسه با یک محلول استاندارد اولیه، در معرض عدم قطعیت بزرگتری قرار می گیرد. در صورت امکان انتخاب، محلولها را بهتر است با روش مستقیم تهیه کرد. از طرف دیگر، بسیاری از واکنشگرها فاقد خواص لازم برای یک استاندارد اولیه هستند و بنابراین به استاندارد شدن نیاز دارند.

در استاندارد کردن، غلظت یک محلول با استفاده از تیتراژ کردن مقدار دقیقاً معلومی از یک استاندارد اولیه تعیین می شود.

۹ ب - ۳. روشهای بیان غلظت محللهای استاندارد حجم سنجی

غلظت محللهای استاندارد حجم سنجی معمولاً بر حسب واحدهای مولاریته، c ، یا نرمالیه c_N بیان می شود. مولاریته تعداد مولهای واکنشگر موجود در ۱ L محلول را به دست می دهد؛ نرمالیه تعداد هم ارزهای واکنشگر را در همان محلول در اختیار می گذارد. در سرتاسر این کتاب محاسبات حجم سنجی را بر مبنای تنها مولاریته و جریمهای مولار

انجام می‌دهیم. با این حال، بحث چگونگی انجام محاسبات مبتنی بر نرمالیت و وزنهای هم‌ارز را در پیوست ۶ ضمیمه می‌کنیم، زیرا خواننده ممکن است با این عبارتها و کاربرد آنها در نوشتارهای صنعتی و علوم تندرستی برخورد کند.

۹ ج. محاسبات حجم‌سنجی

۹ ج - ۱. برخی روابط جبری مفید

اکثر محاسبات حجم‌سنجی براساس دو زوج معادله ساده که از تعریف میلی‌مول، مول و غلظت مولار به دست می‌آیند، استوارند. برای گونه شیمیایی A می‌توان نوشت:

$$(۱-۹) \quad \text{مقدار A (میلی مول)} = \frac{\text{جرم A (g)}}{\text{جرم میلی مولار A (g/mmol)}}$$

$$(۲-۹) \quad \text{مقدار A (مول)} = \frac{\text{جرم A (g)}}{\text{جرم مولار A (g/mol)}}$$

زوج دوم از تعریف غلظت مولار به دست می‌آید. یعنی،

$$(۳-۹) \quad \text{مقدار A (میلی مول)} = V(\text{mL}) \times c_A (\text{mmol A/mL})$$

$$(۴-۹) \quad \text{مقدار A (مول)} = V(\text{L}) \times c_A (\text{mol A/L})$$

که در آن V حجم محلول است.

معادله‌های ۱-۹ و ۳-۹ را هنگامی به کار می‌بریم که حجمها برحسب میلی لیتر اندازه‌گیری شوند و معادله‌های ۲-۹ و ۴-۹ را هنگامی به کار می‌بریم که واحدها برحسب لیتر باشند.

۹ ج - ۲. محاسبه مولاریته محلولهای استاندارد

چهار مثال زیر چگونگی تهیه واکنشگرهای حجم‌سنجی را نشان می‌دهد.

مثال ۱-۹

تهیه ۵۰۰۰ L از ۰.۱۰۰۰ M Na_2CO_3 را از جامد استاندارد اولیه شرح دهید.

از آنجا که حجم برحسب لیتر است، محاسبات خود را به جای میلی مول، براساس مول قرار می‌دهیم. لذا، برای به دست آوردن مقدار Na_2CO_3 لازم، می‌توان نوشت

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ مقدار} = V_{\text{مطلوب}} (\text{L}) \times c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} (\text{mol/L})$$

$$= ۵۰۰۰۰ \text{ L} \times \frac{۰.۱۰۰۰ \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}} = ۰.۵۰۰۰ \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

برای به دست آوردن جرم Na_2CO_3 ، معادله ۲-۹ را به صورت زیر نوآرایی می‌کنیم

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ جرم} &= ۰.۵۰۰۰ \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{۱۰۵.۹۹ \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \\ &= ۵۳.۰۰ \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

بنابراین، محلول با حل کردن ۵۳.۰۰ g از Na_2CO_3 در آب و رقیق کردن دقیقاً تا ۵۰۰۰۰ L تهیه می‌شود.

نکته ۱-۹

واحدها در کاربرد معادله‌های ۱-۹ تا ۴-۹

مفید است بدانیم که هر ترکیبی از گرمها، مولها و لیترها را می‌توان با ترکیب مشابهی که برحسب میلی گرمها، میلی مولها و میلی لیترها بیان شود، جایگزین کرد. مثلاً، محلول M ۱۰۰ حاوی ۱۰۰ مول گونه در L یا ۱۰۰ میلی مول در mL است. به همین نحو، تعداد مولهای یک ترکیب برابر با جرم آن ترکیب برحسب گرم تقسیم بر جرم مولی آن برحسب گرم یا میلی گرمها تقسیم بر جرم میلی مولی آن برحسب میلی گرم است.

مثال ۲-۹

محلول ۰.۱۰۰ M استاندارد Na^+ برای درجه‌بندی روش طیف‌سنجی شعله‌ای جهت تعیین عنصر لازم است. توضیح دهید که چگونه ۵۰۰ mL از این محلول را می‌توان از استاندارد اولیه Na_2CO_3 تهیه کرد.

بهتر است جرم واکنشگر لازم را جهت به دست آوردن مولاریته ۰.۱۰۰ محاسبه کنیم. در اینجا، با توجه به اینکه حجم برحسب میلی لیتر است، میلی مول را به کار می‌بریم. از آنجا که Na_2CO_3 به دو یون Na^+ تفکیک می‌شود، می‌توان تعداد میلی مولهای Na_2CO_3 را به صورت زیر نوشت

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ مقدار} &= ۵۰۰ \text{ mL} \times \frac{۰.۱۰۰ \text{ mmol Na}^+}{\text{mL}} \times \frac{۱ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{۲ \text{ mmol Na}^+} \\ &= ۲۵.۰ \text{ mmol} \end{aligned}$$

با توجه به تعریف میلی مول، می‌توان نوشت

$$\text{جرم Na}_2\text{CO}_3 = ۲۵۰ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 \times ۰.۱۰۵۹۹ \frac{\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Na}_2\text{CO}_3} = ۰.۲۶۵ \text{ g}$$

بنابراین، محلول با حل کردن ۰.۲۶۵ g از Na_2CO_3 در آب و رقیق کردن تا ۵۰۰ mL تهیه می شود.

مثال ۳-۹

چگونه می توان حجمهای ۵۰۰ میلی لیتری که نسبت به Na^+ ، ۰.۰۰۵۰۰ M، ۰.۰۰۲۰۰ M و ۰.۰۰۱۰۰ M هستند از محلول مثال ۳-۹، تهیه کرد؟
تعداد میلی مولهای Na^+ برداشته شده از محلول غلیظ باید برابر تعداد میلی مولها در محلول رقیق باشد. لذا

$$\text{تعداد Na}^+ \text{ در محلول رقیق} = \text{تعداد Na}^+ \text{ از محلول غلیظ}$$

به خاطر داشته باشید که تعداد میلی مولها برابر است با تعداد میلی مولها در میلی لیتر ضربدر تعداد میلی لیترها. یعنی

$$V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}} = V_{\text{غلیظ}} \times c_{\text{غلیظ}}$$

که در آن $V_{\text{غلیظ}}$ و $V_{\text{رقیق}}$ به ترتیب حجمهای محلول غلیظ و رقیق برحسب میلی لیتر و $c_{\text{غلیظ}}$ و $c_{\text{رقیق}}$ غلظت مولار Na^+ آنهاست. این معادله را می توان به صورت زیر نوآرایی کرد:

$$V_{\text{غلیظ}} = \frac{V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}}}{c_{\text{غلیظ}}} = \frac{۵۰۰ \text{ mL} \times ۰.۰۰۵۰۰ \text{ mmol Na}^+/\text{mL}}{۰.۰۰۱۰۰ \text{ mmol Na}^+/\text{mL}} = ۲۵۰ \text{ mL}$$

لذا، برای تولید ۵۰۰ mL از Na^+ ۰.۰۰۵۰۰ M، ۲۵۰ mL از محلول غلیظ باید تا دقیقاً ۵۰۰ mL رقیق شود. محاسبه برای دو مولاریته دیگر را تکرار کنید تا تأیید نمایید که رقیق کردن ۱۰۰ mL و ۵۰۰ mL از محلول غلیظ تا ۵۰۰ mL، محلولهای مورد نظر را به دست می دهد.

یک رابطه مفید به صورت زیر است:

$$V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}} = V_{\text{غلیظ}} \times c_{\text{غلیظ}}$$

مثال ۴-۹

توضیح دهید که چگونه ۲۰ L تقریباً ۲۵ M HClO_4 را از واکنشگر غلیظ که گرانی ویژه آن ۱.۰۷ g/mL است و حاوی ۷۱٪ (w/w) HClO_4 است، تهیه می کنید.

در اینجا مانند مثال ۱۱-۲ عمل می‌کنیم و مولاریته واکنشگر غلیظ و سپس تعداد مولهای HClO_4 را که باید برداریم محاسبه می‌نماییم. آنگاه رقم دوم را بر اولی تقسیم می‌کنیم تا حجم اسید غلیظی که باید برداشته شود به دست آید. لذا، برای تعیین مولاریته واکنشگر غلیظ می‌توان نوشت:

$$c_{\text{HClO}_4} = \frac{167 \text{ g واکنشگر}}{\text{mL واکنشگر}} \times \frac{71 \text{ g HClO}_4}{100 \text{ g واکنشگر}} \times \frac{1 \text{ mmol HClO}_4}{0.10046 \text{ g HClO}_4} = 11.8 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \text{تعداد میلی مولهای HClO}_4 \text{ لازم} &= 2000 \text{ mL} \times 0.25 \frac{\text{mmol HClO}_4}{\text{mL HClO}_4} \\ &= 500 \text{ mmol HClO}_4 \end{aligned}$$

$$\text{حجم واکنشگر غلیظ} = \frac{500 \text{ mmol HClO}_4}{11.8 \text{ mmol HClO}_4/\text{mL واکنشگر غلیظ}}$$

$$= 42.4 \text{ mL واکنشگر غلیظ}$$

حدود ۲۴ mL از واکنشگر غلیظ را تا ۲۰ L رقیق کنید.

۹-۳. طرز عمل با داده‌های تیتراسیون

در این بخش دو نوع محاسبه حجم سنجی را شرح می‌دهیم. اولی شامل محاسبه مولاریته محلول است که در برابر یک استاندارد اولیه یا محلول استاندارد دیگری استاندارد شده است. دومی شامل محاسبه مقدار آنالیت در نمونه از داده‌های تیتراسیون است. هر دو محاسبه براساس سه رابطه جبری استوار است. دو رابطه از این سه رابطه عبارت‌اند از معادله‌های ۱-۹ و ۳-۹ که هر دو براساس میلی مولها و میلی لیترها استوارند. رابطه سوم نسبت استوکیومتری تعداد میلی مولهای آنالیت و تعداد میلی مولهای تیتروکننده است.

محاسبه مولاریته از داده‌های استاندارد کردن

طرز عمل با داده‌های استاندارد کردن در مثالهای ۵-۹ و ۶-۹ نشان داده شده است.

مثال ۵-۹

دقیقاً ۵۰.۰۰ mL از محلول HCl به ۲۹.۷۱ mL از $0.1963 \text{ M Ba(OH)}_2$ برای رسیدن به نقطه پایانی با شناساگر سبز برموکروزول نیاز دارد. مولاریته HCl را محاسبه کنید.

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

تعداد میلی مولهای استاندارد با جایگزینی در معادله ۳-۹ به دست می آید:

$$\text{Ba(OH)}_2 \text{ مقدار} = 29.71 \text{ mL Ba(OH)}_2 \times 0.01963 \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{\text{mL Ba(OH)}_2}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی مولهای HCl، باید این نتیجه را در نسبت استوکیومتری به دست آمده اولیه ضرب کنیم:

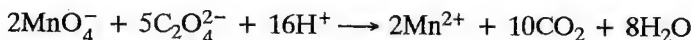
$$\text{HCl مقدار} = (29.71 \times 0.01963) \frac{\text{mmol Ba(OH)}_2}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2} \times \frac{2 \text{ mmol HCl}}{1 \text{ mmol Ba(OH)}_2}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی مولهای HCl در میلی لیتر، آنرا بر حجم اسید تقسیم می کنیم. بنابراین،

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{(29.71 \times 0.01963 \times 2) \text{ mmol HCl}}{50.0 \text{ mL HCl}} \\ &= 0.023328 \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 0.02333 \text{ M} \end{aligned}$$

مثال ۹-۶

تیتراسیون ۰.۲۱۲۱ g از $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ خالص (۱۳۴.۰۰ g/mol) به ۴۳.۳۱ mL از KMnO_4 نیاز دارد. مولاریته محلول KMnO_4 چیست؟ واکنش شیمیایی به صورت زیر است



با توجه به این معادله، نسبت استوکیومتری به صورت زیر است

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

مقدار $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ استاندارد اولیه با معادله زیر داده می شود:

$$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ مقدار} = 0.2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی مولهای KMnO_4 ، این نتیجه را در ضریب استوکیومتری ضرب می‌کنیم:

$$\text{مقدار } \text{KMnO}_4 = \frac{0.2121}{0.13400} \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

بنابراین، مولاریته با تقسیم کردن بر حجم KMnO_4 مصرف شده به دست می‌آید. لذا

$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\left(\frac{0.2121}{0.13400} \times \frac{2}{5} \right) \text{ mmol KMnO}_4}{43.31 \text{ mL KMnO}_4} = 0.01462 \text{ M}$$

توجه کنید که واحدها طی انجام تمام محاسبات برای واری صحت رابطه‌های به کلر رفته در مثالهای ۵-۹ و ۶-۹ مورد استفاده قرار می‌گیرند.

محاسبه مقدار آنالیت از داده‌های تیتراسیون

به طوری که با مثالهای زیر نشان داده می‌شود، روش سیستماتیک تشریح شده در بالا همچنین برای محاسبه غلظت آنالیت از داده‌های تیتراسیون به کار گرفته می‌شود.

مثال ۷-۹

۸۰۴۰ g نمونه کانه آهن در اسید حل می‌شود. سپس آهن به Fe^{2+} کاهیده و با ۴۷.۲۲ mL از محلول KMnO_4 ۰.۰۲۲۴۲ M تیترو می‌شود. نتایج این تجزیه را برحسب (الف) % Fe واکتش آنالیت با واکتشگر با معادله زیر توصیف می‌شود:



(الف)

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{1 \text{ mmol KMnO}_4}$$

$$\text{مقدار } \text{KMnO}_4 = 47.22 \text{ mL KMnO}_4 \times \frac{0.02242 \text{ mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4}$$

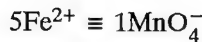
$$\text{مقدار } \text{Fe}^{2+} = (47.22 \times 0.02242) \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol Fe}^{2+}}{\text{mmol KMnO}_4}$$

سپس جرم Fe^{2+} با رابطه زیر داده می شود

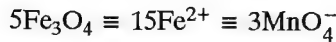
$$\text{جرم } \text{Fe}^{2+} = (47.22 \times 0.02242 \times 5) \text{ mmol } \text{Fe}^{2+} \times 0.055847 \frac{\text{g } \text{Fe}^{2+}}{\text{mmol } \text{Fe}^{2+}}$$

$$\text{درصد } \text{Fe}^{2+} = \frac{(47.22 \times 0.02242 \times 5 \times 0.055847) \text{ g } \text{Fe}^{2+}}{0.8040 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 36.77\%$$

(ب) برای به دست آوردن نسبت استوکیومتری، مشاهده می کنیم که



بنابراین،



و

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{5 \text{ mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mmol } \text{KMnO}_4}$$

نماد \equiv یعنی هم ارز با.

مانند قسمت (الف)

$$\text{مقدار } \text{KMnO}_4 = 47.22 \text{ mL } \text{KMnO}_4 \times 0.02242 \text{ mmol } \text{KMnO}_4/\text{mL } \text{KMnO}_4$$

$$\text{مقدار } \text{Fe}_3\text{O}_4 = (47.22 \times 0.02242) \text{ mmol } \text{KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ mmol } \text{KMnO}_4}$$

$$\text{جرم } \text{Fe}_3\text{O}_4 = (47.22 \times 0.02242 \times 5/3) \text{ mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4 \times 0.23154 \frac{\text{g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{\text{mmol } \text{Fe}_3\text{O}_4}$$

$$\text{درصد } \text{Fe}_3\text{O}_4 = \frac{(47.22 \times 0.02242 \times 5/3) \times 0.23154 \text{ g } \text{Fe}_3\text{O}_4}{0.8040 \text{ g نمونه}} \times 100\%$$

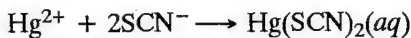
$$= 50.81\%$$

مثال ۸-۹

ماده آلی در نمونه ۳/۷۷۶ گرمی از یک مرهم جیوه ای با HNO_3 تجزیه شد. بعد از رقیق کردن،

Hg^{2+} با ۲۱۳۰ mL از ۰.۱۱۴۴ M محلول NH_4SCN تیتر شد. درصد Hg (200.59 g/mol) در مرهم را محاسبه کنید.

این تیتراسیون شامل تشکیل یک کمپلکس پایدار بی اثر، $Hg(SCN)_2$ ، است:



در نقطه هم‌ارزی

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{1 \text{ mmol } Hg^{2+}}{2 \text{ mmol } NH_4SCN}$$

$$NH_4SCN \text{ مقدار} = 2130 \text{ mL } NH_4SCN \times 0.1144 \frac{\text{mmol } NH_4SCN}{\text{mL } NH_4SCN}$$

$$Hg^{2+} \text{ مقدار} = (2130 \times 0.1144) \text{ mmol } NH_4SCN \times \frac{1 \text{ mmol } Hg^{2+}}{2 \text{ mmol } NH_4SCN}$$

$$Hg^{2+} \text{ جرم} = (2130 \times 0.1144 \times 1/2) \text{ mmol } Hg^{2+} \times \frac{200.59 \text{ g } Hg^{2+}}{\text{mmol } Hg^{2+}}$$

$$Hg \text{ درصد} = \frac{(2130 \times 0.1144 \times 1/2) \times 200.59 \text{ g } Hg^{2+}}{3776 \text{ g نمونه}} \times 100\%$$

$$= 6.472\% = 6.47\%$$

نکته ۹-۲

راه حل دیگری در مثال ۹-۷ (الف)

برای بعضی از افراد ساده‌تر است حل مسئله را طوری بنویسند که واحدها در مخرج هر جمله بعدی واحدهای در صورت جمله قبلی خود را حذف کنند تا اینکه واحدهای جواب به دست آیند. برای مثال، حل قسمت (الف) مثال ۹-۷ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$47.22 \text{ mL } KMnO_4 \times \frac{0.02242 \text{ mmol } KMnO_4}{\text{mL } KMnO_4} \times \frac{5 \text{ mmol Fe}}{1 \text{ mmol } KMnO_4} \times \frac{0.5585 \text{ g Fe}}{\text{mmol Fe}} \times \frac{1}{0.840 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 36.77\% \text{ Fe}$$

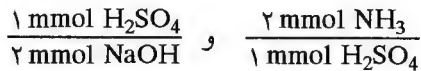
مثال ۹-۹

نمونه ۴۷۵۵ گرمی حاوی $(NH_4)_2C_2O_4$ و مواد بی اثر در آب حل و با KOH به شدت قلیایی

شد که NH_4^+ را به NH_3 تبدیل کرد. NH_3 آزادشده به درون دقیقاً ۵۰٫۰۰ mL از H_2SO_4 ۰٫۰۵۰۳۵ M رها کرد. اضافی H_2SO_4 با ۱۱٫۴۳ mL از ۰٫۱۲۱۴ M NaOH را تیتراسیون معکوس شد.

(الف) %N (۱۴٫۰۰۷ g/mol) و (ب) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ % (۱۲۴٫۱۰ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

(الف) H_2SO_4 هم با NH_3 و هم با NaOH واکنش می‌دهد و دو نسبت استوکیومتری می‌توان به دست آورد که عبارت‌اند از:



$$\begin{aligned} \text{مقدار کل H}_2\text{SO}_4 &= 50.00 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \times 0.05035 \frac{\text{mmol H}_2\text{SO}_4}{\text{mL H}_2\text{SO}_4} \\ &= 2.5175 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

مقدار H_2SO_4 مصرف‌شده توسط NaOH در تیتراسیون معکوس به صورت زیر است

$$\begin{aligned} \text{مقدار H}_2\text{SO}_4 &= (11.43 \times 0.1214) \text{ mmol NaOH} \times \frac{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mmol NaOH}} \\ &= 0.6956 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

لذا مقدار H_2SO_4 که با NH_3 واکنش می‌دهد به صورت زیر است

$$\text{مقدار H}_2\text{SO}_4 = (2.5175 - 0.6956) \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 = 1.8419 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

مقدار N که برابر با تعداد میلی‌مولهای NH_3 است خواهد بود

$$\begin{aligned} \text{مقدار N} &= \text{تعداد میلی‌مول NH}_3 = 1.8419 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \times \frac{2 \text{ mmol N}}{1 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4} \\ &= 3.6838 \text{ mmol N} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{درصد N} &= \frac{3.6838 \text{ mmol N} \times 0.14007 \text{ g N/mmol N}}{0.4755 \text{ g نمونه}} \times 100\% \\ &= 10.85\% \end{aligned}$$

(ب) از آنجا که هر میلی‌مول $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، ۲ میلی‌مول NH_3 تولید می‌کند که با ۱ میلی‌مول H_2SO_4 واکنش می‌دهد،

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{1 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ مقدار} = 1.8419 \text{ mmol } \text{H}_2\text{SO}_4 \times \frac{1 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } \text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\begin{aligned} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ جرم} &= 1.8419 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{0.12410 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{1 \text{ mmol } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &= 0.22858 \text{ g} \end{aligned}$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ درصد} = \frac{0.22858 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.4755 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 48.07\%$$

نکته ۳-۹

گردکردن جواب در مثال ۸-۹

باید توجه کنید که داده‌های ورودی برای مثال ۸-۹ همگی چهار یا بیشتر رقم بامعنی دارند، ولی جواب را به سه رقم گرد کردیم. چرا؟

همانند صفحه ۱۱۳ عمل می‌کنیم و تصمیم گردکردن را با یک جفت محاسبه سریع در ذهن خود انجام می‌دهیم. فرض می‌کنیم که داده‌های ورودی عدم قطعیتی برابر ۱ قسمت در آخرین رقم بامعنی دارند. لذا بزرگترین خطای نسبی مربوط به مولاریته و اکشنگر خواهد بود. در اینجا، عدم قطعیت نسبی ۰.۱۱۴۴/۰.۰۰۰۱ است. ولی در واقع نیازی نداریم که خطا را با این صحت بدانیم، و به سادگی می‌توانیم عدم قطعیت را حدود ۱ قسمت در ۱۰۰۰ به دست آوریم (در مقایسه با ۱ قسمت در ۲۰۰۰ برای حجم و ۱ قسمت در ۳۷۰۰ برای جرم). سپس فرض می‌کنیم که عدم قطعیت نتیجه محاسبه شده در حدود همان عدم قطعیت اندازه‌گیری با کمترین صحت، یا ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. لذا عدم قطعیت مطلق نتیجه نهایی برابر است با ۰.۱٪ = ۰.۰۰۶۵ = ۰.۱/۱۰۰۰ × ۶۴.۷۲٪ و دومین رقم سمت راست ممیز را گرد می‌کنیم. بنابراین می‌توان نوشت ۶۴.۷٪.

باید این نوع سریع تصمیم گردکردن را هنگام انجام هر محاسبه‌ای تمرین کنید.

مثال ۱۰-۹

CO در ۲۰۳ L نمونه‌ای از گاز با عبور ید پنتوکسید گرم شده تا ۱۵۰ °C، به CO₂ تبدیل شد.



ید در این دما تقطیر و در یک ظرف جاذب حاوی ۸.۲۵ mL از ۰.۱۱۰۱ M Na₂S₂O₃ جمع‌آوری شد:



$Na_2S_2O_3$ اضافی با ۲۱۶ mL از محلول ۰.۰۹۴۷ M I_2 تیتراسیون معکوس شد. تعداد میلی گرمهای CO (۲۸۰.۱ g/mol) در لیتر نمونه را محاسبه کنید. براساس دو واکنش، نسبتهای استوکیومتری عبارت اند از:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{1 \text{ mmol } I_2} \quad \text{و} \quad \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mmol } I_2}$$

از تقسیم نسبت دست چپ بر دست راست، نسبت مفید سومی به دست می آید:

$$\frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}$$

این رابطه نشان می دهد که ۵ میلی مول CO برای محاسبه ۲ میلی مول $Na_2S_2O_3$ به کار گرفته می شود. مقدار کل $Na_2S_2O_3$ به قرار زیر است

$$Na_2S_2O_3 \text{ مقدار} = \cancel{۸۲۵ \text{ mL } Na_2S_2O_3} \times ۰.۰۱۱۰۱ \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3}}$$

$$= ۰.۰۹۰۸۳ \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

مقدار $Na_2S_2O_3$ مصرف شده در تیتراسیون معکوس چنین است

$$Na_2S_2O_3 \text{ مقدار} = \cancel{۲۱۶ \text{ mL } I_2} \times ۰.۰۹۴۷ \frac{\cancel{\text{mmol } I_2}}{\cancel{\text{mL } I_2}} \times \frac{2 \text{ mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mmol } I_2}}$$

$$= ۰.۰۴۰۹۱ \text{ mmol } Na_2S_2O_3$$

سپس تعداد میلی مولهای CO را می توان با به کارگیری نسبت استوکیومتری سوم به دست آورد:

$$CO \text{ مقدار} = (۰.۰۹۰۸۳ - ۰.۰۴۰۹۱) \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3} \times \frac{5 \text{ mmol CO}}{2 \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3}}$$

$$= ۰.۱۲۴۸ \text{ mmol CO}$$

$$CO \text{ جرم} = ۰.۱۲۴۸ \cancel{\text{mmol CO}} \times \frac{280.1 \text{ mg CO}}{\cancel{\text{mmol CO}}} = ۳۴.۹۵۶ \text{ mg}$$

$$\frac{\text{جرم CO}}{\text{حجم نمونه}} = \frac{3.4956 \text{ mg CO}}{20.3 \text{ L}} = 0.172 \frac{\text{mg CO}}{\text{L}}$$

۹. د. منحنی تیتراسیون در روشهای تیتراسنجی

به طوری که در بخش ۹ الف - ۲ مشاهده شد، نقطه پایانی یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده است که در نزدیکی نقطه هم‌ارزی یک تیتراسیون روی می‌دهد. متداولترین دو نقطه پایانی به کاررفته عبارت‌اند از (۱) تغییرات در رنگ مربوط به واکنشگر، آنالیت، یا شناساگر، و (۲) تغییری در پتانسیل الکترودی که به غلظت واکنشگر یا آنالیت جواب می‌دهد.

منحنی تیتراسیون نموداری از یک متغیر وابسته به غلظت به صورت تابعی از حجم واکنشگر است.

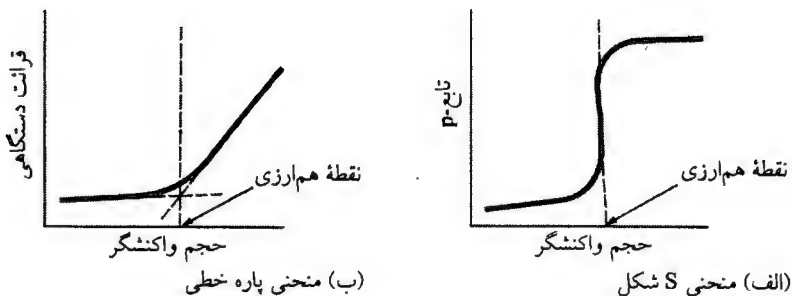
محور عمودی در یک تیتراسیون S شکل، تابع p-آنالیت یا واکنشگر، یا اینکه پتانسیل یک الکترود حساس به آنالیت یا واکنشگر است.

محور عمودی برای یک منحنی تیتراسیون پاره خطی، یک علامت دستگاهی است که متناسب با غلظت آنالیت یا واکنشگر است.

برای کمک به درک اساس نظری نقطه پایانی و منابع خطاهای تیتراسیون، یک منحنی تیتراسیون برای سیستم تحت بررسی رسم می‌کنیم. منحنی تیتراسیون متشکل است از نموداری از حجم واکنشگر در محور طولها و تابعی از غلظت آنالیت یا واکنشگر در محور عرضها.

۹. د - ۱. انواع منحنیهای تیتراسیون

با دو نوع کلی منحنی تیتراسیون (و لذا دو نوع کلی نقطه پایانی) در روشهای تیتراسنجی سروکار داریم. در نوع اول که منحنی S شکل نامیده می‌شود، مشاهدات مهم به یک ناحیه کوچک (نوعاً ۱۰ ± تا ۵۰ ± mL) حول نقطه هم‌ارزی محدود می‌شود. منحنی S شکل که در آن تابع p-آنالیت (یا گاهی واکنشگر) به صورت تابعی از حجم واکنشگر رسم می‌شود، در شکل ۹-۱ الف نشان داده شده است. در نوع دوم که منحنی پاره خطی نامیده می‌شود، اندازه‌گیریها در هر دو طرف، ولی کاملاً دور از نقطه هم‌ارزی، انجام می‌شود. اندازه‌گیری در نزدیکی نقطه هم‌ارزی انجام نمی‌شود. در این نوع منحنی، محور عمودی یک قرائت دستگاهی است که مستقیماً متناسب با غلظت آنالیت یا واکنشگر است. یک منحنی پاره خطی در شکل ۹-۱ ب آمده است. نوع S شکل برای تیتراسیونهایی ترجیح داده می‌شود که تنها با وجود اضافی قابل توجهی از واکنشگر یا آنالیت کامل می‌شوند.



شکل ۹-۱. دو نوع منحنی تیتراسیون

در این فصل و چند فصل بعدی، تنها منحنیهای تیتراسیون S شکل را بررسی می‌کنیم. منحنیهای پاره‌خطی را در بخش ۲۲ ب-۳ بررسی می‌کنیم.

۹-۲. تغییرات غلظت طی تیتراسیون

نقطه هم‌ارزی در یک تیتراسیون به وسیله تغییرات عمده در غلظتهای نسبی واکنشگر و آنالیت مشخص می‌شود. این پدیده در جدول ۹-۱ نشان داده شده است. داده‌های ستون دوم جدول، تغییرات در غلظت یون هیدرونیوم را در تیتراسیون ۵۰۰ mL از محلول ۰.۱۰۰۰ M هیدروکلریک اسید با محلول سدیم هیدروکسید ۰.۱۰۰۰ M نشان می‌دهد. واکنش خنثی شدن با معادله زیر نشان داده می‌شود



در شروع تیتراسیون تشریح شده در جدول ۹-۱، حدود ۴۱ mL از واکنشگر باعث کاهش ده برابری در غلظت A می‌شود؛ تنها ۰.۱ mL لازم است تا باعث همین تغییر در نقطه هم‌ارزی شود.

جهت تأکید بر تغییرات در غلظت نسبی که در ناحیه هم‌ارزی رخ می‌دهد، نمودارهای حجم محاسبه شده نموداری اند که باعث کاهشهای ده‌برابری در غلظت H_3O^+ (یا کاهشهای ده برابری در غلظت یون هیدروکسید) می‌شوند. لذا، در ستون سوم مشاهده می‌کنیم که افزایش ۴۰.۹۱ mL باز لازم است تا غلظت یون هیدرونیوم را با یک واحد بزرگی از ۰.۱۰۰ M به ۰.۱۰۰ M کاهش دهد. افزایش تنها ۸.۱۱ mL لازم است تا غلظت را با ضریب دیگری از ۱۰ به ۰.۱۰۰ M کاهش دهد؛ ۸.۹ mL باعث باز کاهش ده برابر دیگر می‌شود. به همین نحو،

جدول ۱-۹ تغییرات غلظت طی تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M HCl

pOH	pH	حجم NaOH تا باعث یک کاهش ده برابر در $[H_3O^+]$ شود، mL	$[H_3O^+]$ mol/L	حجم ۰٫۱۰۰ M NaOH mL
۱۳٫۰۰	۱٫۰۰		1.000×10^{-1}	۰٫۰۰
۱۲٫۰۰	۲٫۰۰	۴۰٫۹۱	1.000×10^{-2}	۴۰٫۹۱
۱۱٫۰۰	۳٫۰۰	۸۱٫۱	1.000×10^{-3}	۴۹٫۰۱
۱۰٫۰۰	۴٫۰۰	۰٫۸۹	1.000×10^{-4}	۴۹٫۹۰
۹٫۰۰	۵٫۰۰	۰٫۰۹	1.000×10^{-5}	۴۹٫۹۹
۸٫۰۰	۶٫۰۰	۰٫۰۰۹	1.000×10^{-6}	۴۹٫۹۹۹
۷٫۰۰	۷٫۰۰	۰٫۰۰۱	1.000×10^{-7}	۵۰٫۰۰
۶٫۰۰	۸٫۰۰	۰٫۰۰۱	1.000×10^{-8}	۵۰٫۰۰۱
۵٫۰۰	۹٫۰۰	۰٫۰۰۹	1.000×10^{-9}	۵۰٫۰۱
۴٫۰۰	۱۰٫۰۰	۰٫۰۹	1.000×10^{-10}	۵۰٫۱۰
۳٫۰۰	۱۱٫۰۰	۰٫۹۱	1.000×10^{-11}	۵۱٫۰۱
۲٫۰۰	۱۲٫۰۰	۱۰٫۱۰	1.000×10^{-12}	۶۱٫۱۱

افزایشهای در غلظت یون هیدروکسید در زمانهای یکسانی رخ می‌دهد. بنابراین، آشکارسازی نقطه پایانی براساس این تغییر بزرگ در غلظت نسبی آنالیت (یا واکنشگر) که در نقطه هم‌ارزی هر نوعی از تیتراسیون رخ می‌دهد، استوار است.

نکته ۴-۹

چگونه حجمهای NaOH نشان داده شده در ستون اول جدول ۱-۹ را محاسبه می‌کنیم؟ تا رسیدن به نقطه هم‌ارزی، $[H_3O^+]$ برابر با غلظت مولار HCl واکنش نکرده (c_{HCl}) است. غلظت HCl برابر است با تعداد میلی‌مولهای HCl ($۵۰٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰$) منهای تعداد میلی‌مولهای NaOH اضافه شده ($V_{NaOH} \times ۰٫۱۰۰۰$)، تقسیم بر حجم کل محلول. یعنی،

$$c_{HCl} = [H_3O^+] = \frac{(۵۰٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰ - V_{NaOH} \times ۰٫۱۰۰۰) \text{ mmol HCl}}{(۵۰٫۰۰ + V_{NaOH}) \text{ میلی لیتر محلول}}$$

که در آن V_{NaOH} حجم NaOH ۰٫۱۰۰۰ M اضافه شده است. این معادله به صورت زیر ساده می‌شود:

$$۵۰۰۰ [H_3O^+] + V_{NaOH} [H_3O^+] = ۵۰۰۰ - ۰۰۱۰۰۰ V_{NaOH}$$

جمع کردن عبارتهای حاوی V_{NaOH} می دهد

$$V_{NaOH} (۰۰۱۰۰۰ + [H_3O^+]) = ۵۰۰۰ - ۵۰۰۰ [H_3O^+]$$

یا

$$V_{NaOH} = \frac{۵۰۰۰ - ۵۰۰۰ [H_3O^+]}{۰۰۱۰۰۰ + [H_3O^+]}$$

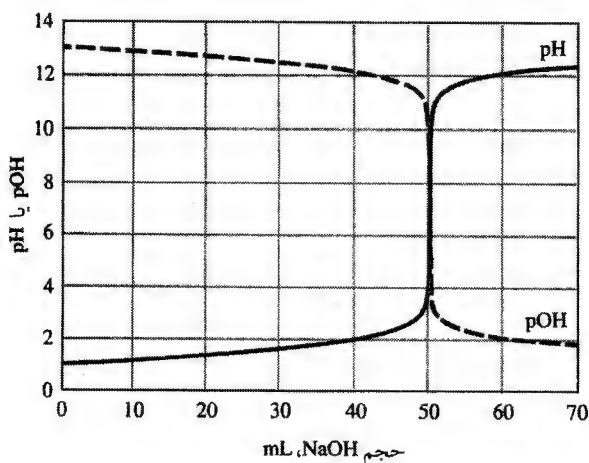
لذا برای به دست آوردن $[H_3O^+] = ۱۰^{-۲} \times ۱۰۰۰۰$ خواهیم داشت:

$$V_{NaOH} = \frac{۵۰۰۰ - ۵۰۰۰ \times ۱۰۰۰۰ \times ۱۰^{-۲}}{۰۰۱۰۰۰ + ۱۰۰۰۰ \times ۱۰^{-۲}} = ۴۰۹۱ \text{ mL}$$

تکلیف: با استفاده از همین استدلال نشان دهید که بعد از نقطه هم ارزی

$$V_{NaOH} = \frac{۵۰۰۰ [OH^-] + ۵۰۰۰}{۰۰۱۰۰۰ - [OH^-]}$$

تغییرات زیاد غلظت نسبی که در ناحیه هم ارزی شیمیایی رخ می دهد با رسم لگاریتم منفی غلظت آنالیت یا واکنشگر (تابع p -) در برابر حجم واکنشگر که در شکل ۹-۲ انجام شده است، نشان داده می شود. داده های برای این نمودار در ستون چهارم جدول ۹-۱ آمده است. منحنیهای تیتراسیون برای واکنشهای شامل تشکیل کمپلکس، رسوبی و اکسایش/کاهش همگی تغییر تیز



شکل ۹-۲. منحنی تیتراسیون از داده های جدول ۹-۱

یکسانی در تابع p که در شکل ۲-۹ در ناحیه نقطه هم‌ارزی نشان داده شده است، نشان می‌دهند. منحنیهای تیتراسیون خواص لازم یک شناساگر را مشخص می‌کنند و امکان برآورد خطای مربوط به روشهای تیتراسیون را میسر می‌سازند.

۹.۵. سؤالات و مسائل

۱-۹. دو معادله همراه با دو ضریب استوکیومتری بنویسید که اساس محاسبات تیتراسنجی حجمی را تشکیل دهند.

۲-۹. موارد زیر را تعریف کنید:

* (الف) میلی‌مول

(ب) تیتراسیون

* (ج) ضریب استوکیومتری

(د) خطای تیتراسیون

۳-۹. بین موارد زیر تمایز بگذارید:

* (الف) نقطه هم‌ارزی و نقطه پایانی یک تیتراسیون

(ب) چگالی و گرانی ویژه یک محلول

* (ج) استاندارد اولیه و استاندارد ثانویه

* ۴-۹. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا میلی‌گرهای یک جسم حل شده در لیتر و قسمتها

در میلیون را می‌توان به طور متقابل برای تشریح غلظت یک محلول آبی رقیق به کار برد.

۵-۹. محاسبات تجزیه حجم‌سنجی معمولاً شامل تبدیل مقدار تیتراکننده مصرف شده به یک

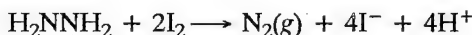
کمیت هم‌ارز شیمیایی آنالیت از طریق استفاده از یک ضریب استوکیومتری است.

با استفاده از فرمولهای شیمیایی (بدون نیاز به محاسبات) این ضریب را برای محاسبه

درصد موارد زیر بیان کنید:

* (الف) هیدرازین در سوخت موشک که به وسیله تیتراسیون با ید استاندارد تعیین

می‌شود. واکنش چنین است:

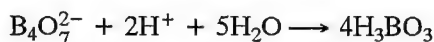


(ب) هیدروژن پروکسید در یک ماده آرایشی که به وسیله تیتراسیون با پرمنگنات

استاندارد تعیین می‌شود. واکنش چنین است:



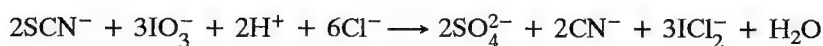
* (ج) بور در نمونه بورات، $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ که به وسیله تیتراسیون با اسید استاندارد تعیین می شود. واکنش چنین است:



(د) گوگرد در افشانه کشاورزی که با اضافی نامعلومی از سیانید به تیوسیانات تبدیل شده است:



بعد از حذف اضافی سیانید، تیوسیانات با محلول استاندارد پتاسیم یدات در HCl قوی تیتراژ شد. واکنش چنین است.



* ۹-۶. غلظت مولار محلولی را که ۵۰٫۰٪ نسبت به NaOH (w/w) و گرانی ویژه آن ۱٫۵۲ است، محاسبه کنید.

۹-۷. غلظت مولار محلول ۲۰٫۰٪ KCl (w/w) را که گرانی ویژه آن ۱٫۱۳ است محاسبه کنید.

۹-۸. غلظت تجزیه ای مولار حل شده را در هر یک از محلولهای آبی زیر محاسبه کنید:

* (الف) ۱۱٫۰٪ (w/w) نسبت به NH_3 و چگالی آن ۰٫۹۵۳۸ است.

(ب) ۱۸٫۰٪ (w/w) نسبت به KBr و چگالی آن ۱٫۱۴۹ است.

* (ج) ۲۸٫۰٪ (w/w) نسبت به اتیلن گلیکول (۶۲٫۰۷ g/mol) و چگالی آن ۱٫۰۳۵۰ است.

(د) ۱۵٫۰٪ (w/w) نسبت به ساکاروز (۳۴۲٫۵ g/mol) و چگالی آن ۱٫۰۵۹۲ است.

* ۹-۹. چگونه محلولهای زیر را تهیه می کنید:

(الف) ۵۰۰ mL از ۱۶٫۰٪ (w/v) اتانول آبی (۴۶٫۱ g/mol)؟

(ب) ۵۰۰ mL از ۱۶٫۰٪ (v/v) اتانول آبی؟

(ج) ۵۰۰ g از ۱۶٪ (w/w) اتانول آبی؟

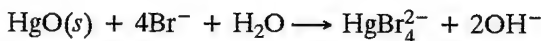
۹-۱۰. تهیه محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) ۲۵۰ mL از ۲۰٫۰٪ (w/v) استون آبی (۵۸٫۰۵ g/mol)

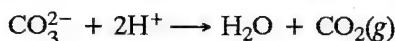
(ب) ۲۵۰ mL از ۲۰٫۰٪ (v/v) استون آبی

(ج) ۲۵۰ mL از ۲۰٫۰٪ (w/w) استون آبی

* ۹-۱۱. محلولی از HClO_4 با حل کردن ۳۷۴۵ g HgO با خلوص استاندارد اولیه در محلولی از KBr استاندارد شد:

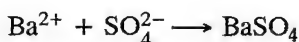


OH^- آزاد شده با ۳۷٫۷۹ mL اسید خنثی شد. مولاریته HClO_4 را محاسبه کنید.
۱۲-۹. نمونه ۳۳۶۷ گرمی از Na_2CO_3 با خلوص استاندارد اولیه به ۲۸٫۶۶ mL محلول H_2SO_4 برای رسیدن به نقطه پایانی در واکنش زیر نیاز داشت:



مولاریته H_2SO_4 چیست؟

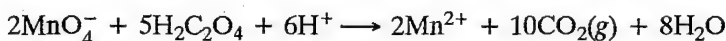
*۱۳-۹. نمونه ۳۳۹۶ گرمی که عیار Na_2SO_4 آن ۹۶٫۴٪ بود، ۳۷٫۷۰ mL محلول باریم کلرید مصرف کرد. واکنش چنین است:



مولاریته تجزیه‌ای BaCl_2 را در محلول محاسبه کنید.

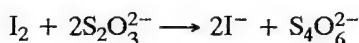
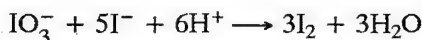
*۱۴-۹. نمونه ۴۷۹۳ گرمی از Na_2CO_3 استاندارد اولیه با ۴۰٫۰۰ mL پرکلریک اسید رقیق مورد عمل قرار گرفت. محلول برای خارج ساختن CO_2 جوشانده و HClO_4 اضافی با ۸٫۷۰ mL NaOH رقیق تیتراسیون معکوس شد. در آزمایش جداگانه‌ای، مشخص شد که ۲۷٫۴۳ mL از HClO_4 ، ۲۵٫۰۰ mL از NaOH را خنثی کرد. مولاریته HClO_4 و NaOH را محاسبه کنید.

۱۵-۹. تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ۰٫۰۵۲۵۱ M به ۳۸٫۷۱ mL محلول پتاسیم پرمنگنات نیاز داشت:



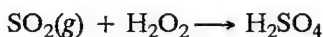
مولاریته محلول KMnO_4 را محاسبه کنید.

*۱۶-۹. تیتراسیون I_2 تولید شده از ۱۲۳۸ g KIO_3 استاندارد اولیه به ۴۱٫۲۷ mL سدیم تیوسولفات نیاز داشت:



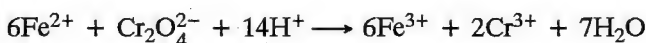
غلظت $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ را محاسبه کنید.

*۱۷-۹. نمونه ۴۲۷۶ گرمی از نفت تولید شده در یک کوره لوله‌ای سوزانده و SO_2 تولید شده در ۳٪ H_2O_2 جمع‌آوری شد. واکنش چنین است:



۲۵٫۰۰ mL از ۰٫۰۹۲۳ M NaOH به درون محلول H_2SO_4 وارد و سپس باز اضافی با ۱۳٫۳۳ mL از ۰٫۱۰۰۷ M HCl تیتراسیون معکوس شد. قسمت در میلیون گوگرد در نمونه را محاسبه کنید.

* ۱۸-۹. نمونه ۱۰۰ میلی لیتری از آب چشمه برای تبدیل هر گونه آهن موجود به Fe^{2+} مورد عمل قرار گرفت. افزایش ۲۵٫۰۰ mL از ۰٫۰۲۱۰۷ M $K_2Cr_2O_7$ به واکنش زیر منجر شد:



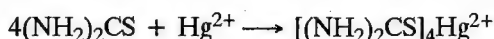
$K_2Cr_2O_7$ اضافی با ۷٫۴۷ mL از محلول ۰٫۰۹۷۹ M Fe^{2+} تیتراسیون معکوس شد. قسمت در میلیون آهن در نمونه را محاسبه کنید.

* ۱۹-۹. آرسنیک در نمونه ۱٫۲۲۳ گرمی یک آفت کش با عمل مناسبی به H_3AsO_4 تبدیل شد. سپس اسید خنثی گردید و دقیقاً ۴۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۷۸۹۱ M $AgNO_3$ اضافه شد تا آرسنیک را به طور کمی به صورت Ag_3AsO_4 رسوب دهد. Ag^+ اضافی در محلول زیر صافی و محلول شستشوی حاصل از رسوب با ۱۱٫۲۷ mL از ۰٫۱۰۰۰ M KSCN تیترا شد؛ واکنش به صورت زیر است:



درصد As_2O_3 در نمونه را محاسبه کنید.

* ۲۰-۹. تیواور در ۱٫۴۵۵ g نمونه ای از ماده آلی به درون محلولی رقیق از H_2SO_4 استخراج و با ۳۷٫۳۱ mL از ۰٫۰۹۳۷۲ M Hg^{2+} از طریق واکنش زیر تیترا شد



درصد $(NH_2)_2CS$ (۷۶٫۱۲ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

* ۲۱-۹. غلظت اتیل استات در یک محلول الکلی با رقیق کردن ۱۰٫۰۰ mL نمونه به دقیقاً ۱۰۰ mL تعیین شد. ۲۰٫۰۰ mL از محلول رقیق با ۴۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۴۶۷۲ M KOH بازروانی شد:



بعد از سرد کردن، OH^- اضافی با ۳٫۴۱ mL از ۰٫۰۵۰۴۲ M H_2SO_4 تیتراسیون معکوس شد. تعداد گرمهای اتیل استات (۸۸٫۱۱ g/mol) را در ۱۰۰ mL نمونه اولیه محاسبه کنید.

* ۲۲-۹. محلولی از $Ba(OH)_2$ در برابر ۰٫۱۶ g از بنزویک اسید با خلوص استاندارد اولیه،

C_6H_5COOH ، (122.12 g/mol) استاندارد شد. نقطه پایانی بعد از افزایش 44.42 mL باز مشاهده شد.

(الف) مولاریته باز را محاسبه کنید.

(ب) در صورتی که انحراف استاندارد برای توزین $mg \pm 0.2$ و برای اندازه گیری حجم $mL \pm 0.3$ باشد، انحراف استاندارد مولاریته را محاسبه کنید.

(ج) با فرض خطایی برابر $mg \pm 0.3$ - در توزین، خطای مطلق و خطای سیستماتیک نسبی در مولاریته را محاسبه کنید.

۲۳-۹. محلول 0.1475 M از $Ba(OH)_2$ برای تیتر کردن استیک اسید (60.05 g/mol) در یک محلول آبی رقیق به کار برده شد. نتایج زیر به دست آمد.

نمونه	حجم نمونه، mL	حجم $Ba(OH)_2$ ، mL
۱	۵۰.۰۰	۴۳.۱۷
۲	۴۹.۵۰	۴۲.۶۸
۳	۲۵.۰۰	۲۱.۴۷
۴	۵۰.۰۰	۴۳.۳۳

(الف) میانگین درصد (w/v) استیک اسید در نمونه را محاسبه کنید.

(ب) انحراف استاندارد برای نتایج را محاسبه کنید.

(ج) فاصله اطمینان ۹۰٪ برای میانگین را محاسبه کنید.

(د) در درجه اطمینان ۹۰٪، آیا هیچ یک از نتایج را می توان دور انداخت؟

(ه) فرض کنید بورت به کار رفته برای اندازه گیری استیک اسید یک خطای سیستماتیک

برابر $mL \pm 0.5$ - در تمام حجمهای تحویل داده شده داشته باشد، خطای سیستماتیک

در نتیجه میانگین را محاسبه کنید.

نظریه تیتراسیونهای خنثی سازی

محلولهای استاندارد اسیدهای قوی و بازهای قوی را به طور گسترده‌ای برای تعیین آنالیت‌هایی که خود اسید یا بازند یا آنالیت‌هایی که می‌توانند با اعمال شیمیایی به چنین گونه‌هایی تبدیل شوند، به کار می‌برند. در این فصل با جنبه‌های نظری تیتراسیونهای با این گونه واکنشگرها سر و کار داریم.

۱۰ الف. محلولها و شناساگرها برای تیتراسیونهای اسید / باز

قبل از اینکه نشان دهیم چگونه منحنیهای تیتراسیون اسید / باز به دست می‌آیند و به کار برده می‌شوند، انواع محلولهای استاندارد و شناساگرهایی را که معمولاً برای تیتراسیونهای خنثی شدن به کار می‌برند شرح می‌دهیم.

۱۰ الف - ۱. محلولهای استاندارد

محلولهای استاندارد به کار رفته در تیتراسیونهای خنثی شدن اسیدها یا بازهای قوی‌اند، زیرا این اجسام، در مقایسه با اجسام مشابه ضعیفتر خود، به طور کاملتر با آنالیت واکنش می‌دهند و بنابراین، نقاط پایانی تیزتری به دست می‌دهند. محلولهای استاندارد اسید با رقیق کردن اسیدهای غلیظ هیدروکلریک، پرکلریک و سولفوریک تهیه می‌شوند. نیتریک اسید به ندرت به کار برده می‌شود، زیرا خواص اکسندگی آن عامل بالقوه‌ای برای واکنشهای جانبی ناخواسته است. باید متذکر شد که پرکلریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ و داغ نیز عوامل بالقوه اکسنده و بنابراین خطر آفرین‌اند. با وجود این، خوشبختانه محلولهای رقیق سرد این واکنشگرها نسبتاً بی‌خطرند و می‌توان آنها را در آزمایشگاه تجزیه بدون هرگونه احتیاط خاصی بجز محافظت از چشم به کار برد.

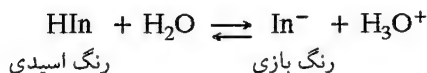
محلول بازهای استاندارد معمولاً از سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید و گاهی باریم هیدروکسید جامد تهیه می‌شود. به خاطر داشته باشید که هنگام دستکاری محلولهای رقیق این واکنشگرها، همیشه باید از محافظ چشم استفاده کنید.

۱۰ الف - ۲. شناساگرهای اسید / باز

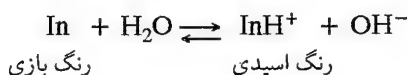
بسیاری از اجسام، هم طبیعی و هم مصنوعی، رنگهایی نشان می‌دهند که به pH محلولی که در آن حل شده‌اند بستگی دارد. بسیاری از این اجسام، که برای قرن‌ها جهت نشان دادن قدرت اسیدی، و بازی آب به کار برده شده‌اند، هنوز کاربردهای روزمره‌ای به عنوان شناساگر اسید/باز دارند.

فهرستی از شناساگرهای متداول اسید/باز و رنگ آنها در قسمت درونی جلد این کتاب آمده است.

شناساگر اسید/باز یک اسید آلی ضعیف یا باز آلی ضعیف است که رنگ و شکل تفکیک نشده آن با شکل باز مزدوج آن یا شکل اسید مزدوج آن متفاوت است. مثلاً، رفتار یک شناساگر نوع اسیدی، HIn، با تعادل زیر توصیف می‌شود



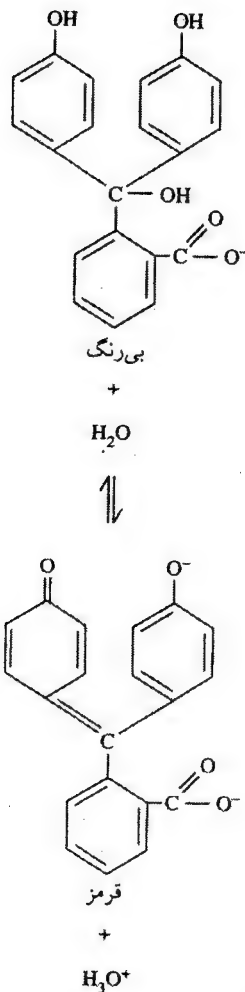
در اینجا، تغییرات ساختار درونی با تفکیک همراه‌اند و باعث تغییر رنگ می‌شوند (شکل ۱۰-۱). تعادل برای یک شناساگر نوع بازی، In، به صورت زیر است



ماده رنگی موجود در کلم قرمز یک مثال عالی از شناساگر اسید/باز است.

در بندهایی که در زیر می‌آید، بحث خود را روی رفتار شناساگرهای نوع اسیدی متمرکز می‌کنیم. با وجود این، بحث را به سادگی می‌توان برای شناساگرهای نوع بازی نیز به کار برد. رابطه ثابت تعادل برای تفکیک شناساگر نوع اسیدی شکل زیر را به خود می‌گیرد

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (10-1)$$



شکل ۱۰-۱. تغییر رنگ فنول فتالین

با نوآرایی خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad (2-10)$$

بنابراین می بینیم که غلظت یون هیدرونیوم نسبت شکل اسیدی و باز مزدوج شناساگر را تعیین می کند.

چشم انسان به اختلاف رنگ در محلول حاوی مخلوطی از In^- و HIn ، به ویژه هنگامی که

نسبت $[In^-]/[HIn]$ بزرگتر از ۱۰ یا کوچکتر از حدود ۰٫۱ باشد، بسیار حساس نیست. در نتیجه، رنگ داده شده به یک محلول توسط یک شناساگر نوعی، تنها در محدوده نسبت غلظتی تقریباً ۱۰ تا ۰٫۱ به طور متوسط از چشم بیننده سریع تغییر می کند. در نسبتهای بزرگتر یا کوچکتر، رنگ به چشم انسان اساساً ثابت به نظر می رسد و مستقل از نسبت است. بنابراین، می توان نوشت شناساگر HIn هنگامی رنگ اسیدی خالص خود را نشان می دهد که

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{10}{1}$$

و رنگ بازی خود را هنگامی نشان می دهد که

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{1}{10}$$

رنگ برای نسبتهای بین این دو مقدار متوسط به نظر می رسد. این نسبتها از شناساگر به شناساگر دیگر کاملاً متفاوت است. مضافاً، توانایی افراد در تمیز دادن بین رنگها متفاوت است و کوررنگی افراد یک حالت فرینه است.

در صورتی که دو نسبت غلظت در معادله ۱۰-۲ جایگزین شود، گستره غلظت یون هیدرونیوم لازم که باعث تغییر رنگ کامل شناساگر می شود، می توان ارزیابی کرد. بنابراین، برای رنگ اسیدی کامل،

$$[H_3O^+] \geq K_a \frac{10}{1}$$

و به همین نحو برای رنگ بازی کامل

$$[H_3O^+] \leq K_a \frac{1}{10}$$

برای به دست آوردن گستره شناساگر، از دو رابطه لگاریتم منفی می گیریم:

$$\text{گستره pH شناساگر} = -\log \frac{K_a}{10} \text{ تا } -\log 10 K_a$$

$$= -1 + pK_a \text{ تا } -(-1) + pK_a$$

$$pK_a \pm 1 = \text{گستره pH شناساگر}$$

(۳-۱۰)

گستره تقریبی pH اکثر شناساگرها تقریباً $pK_a \pm 1$ است.

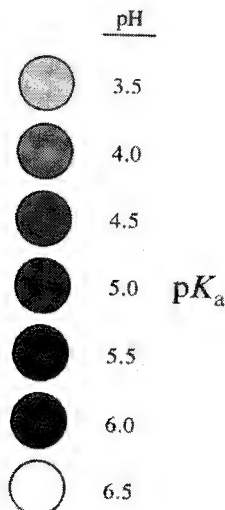
بنابراین، یک شناساگر یا ثابت تفکیک 1×10^{-5} ($pK_a = 5$) نوعاً هنگامی یک تغییر رنگ کامل نشان می‌دهد که pH محلولی که شناساگر در آن حل شده است از ۴ به ۶ تغییر کند (شکل ۱۰-۲ را ببینید). رابطه مشابهی را به سادگی می‌توان برای یک شناساگر نوع بازی به دست آورد.

متغیرهای مؤثر بر رفتار شناساگرها

گستره pH که در آن یک شناساگر تغییر رنگ می‌دهد به دما، قدرت یونی و وجود حلالهای آلی و ذرات کلوییدی بستگی دارد. برخی از این اثرها، به ویژه دو اثر آخری، می‌توانند باعث جابه‌جایی گستره تغییر رنگ با یک یا چند واحد pH شوند [۱].

شناساگرهای متداول اسید/باز

فهرست شناساگرهای اسید/باز طولانی است و تعدادی از ساختارهای آلی را دربر می‌گیرد. شناساگر برای هر گستره pH مورد نظر در دسترس است. چند شناساگر متداول و خواص آنها در جدول ۱۰-۱ فهرست شده است. توجه کنید که گستره تغییر رنگ از ۱ تا ۲ تغییر می‌کند و میانگین تقریباً ۱٫۵ واحد است.



شکل ۱۰-۲. رنگ شناساگر به صورت تابعی از pH ($pK_a = 5$)

۱۰. ب. منحنی تیتراسیون برای اسید قوی و باز قوی

یونهای هیدرونیوم موجود در یک محلول آبی از دو منبع به دست می آیند: (۱) واکنش اسید با آب و (۲) تفکیک آب. با وجود این، در تمام محلولها، بجز رقیقترین آنها، شرکت اسید قوی بسیار بیشتر از حلال است، بنابراین، برای محلولی از HCl با غلظتی بیشتر از $1 \times 10^{-6} M$ ، می توان نوشت

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] \cong c_{HCl}$$

که در آن OH^- نماینده شرکت یونهای هیدرونیوم حاصل از تفکیک آب است. رابطه مشابهی را می توان برای یک محلول باز قوی مانند سدیم هیدروکسید به کار برد. یعنی،

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [H_3O^+] \cong c_{NaOH}$$

در محلولهای اسید قوی که غلیظتر از حدود $1 \times 10^{-6} M$ هستند، می توان فرض کرد که غلظت تعادلی $[H_3O^+]$ برابر با غلظت تجزیه ای اسید است. همین امر درباره غلظت هیدروکسید در محلول بازهای قوی صادق است.

۱۰ ب - ۱. تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

جهت به دست آوردن منحنی تیتراسیون برای محلولی از اسید قوی با باز قوی، سه نوع محاسبه لازم است که هر یک مربوط به مرحله مشخصی در تیتراسیون است: (۱) پیش از نقطه هم ارزی، (۲) در نقطه هم ارزی و (۳) بعد از نقطه هم ارزی. در مرحله پیش از نقطه هم ارزی، غلظت آنالیت را از غلظت اولیه اسید و داده های حجم سنجی محاسبه می کنیم. در نقطه هم ارزی، غلظت یون هیدرونیوم و یون هیدروکسید برابر است و غلظت یون هیدرونیوم مستقیماً از ثابت حاصلضرب یونی آب به دست می آید. در مرحله بعد از نقطه هم ارزی، غلظت تجزیه ای باز اضافی محاسبه و غلظت یون هیدروکسید برابر این غلظت در نظر گرفته می شود. یک روش مناسب برای تبدیل غلظت هیدروکسید به pH، گرفتن لگاریتم منفی از دو طرف ثابت حاصلضرب یونی آب است. بنابراین،

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+][OH^-] = -\log [H_3O^+] - \log [OH^-]$$

$$pK_w = pH + pOH$$

$$-\log 10^{-14} = 14.00 = pH + pOH$$

جدول ۱-۱۰ برخی از شناساگرهای مهم اسید/باز

نام متداول	گستره تغییر رنگ، pH	pK_a^*	تغییر رنگ **	نوع شناساگر ***
آبی تیمول	۲٫۸-۱۲٫۲	۱۶٫۵ §	R-Y	۱
	۹٫۶-۸٫۰	۹٫۰ §	Y-B	
زرد متیل	۴٫۰-۲٫۹		R-Y	۲
نارنجی متیل	۴٫۴-۳٫۱	۴٫۶ §	R-O	۲
سبز برموکروزول	۵٫۴-۳٫۸	۶٫۶ §	Y-B	۱
قرمز متیل	۶٫۳-۴٫۲	۵٫۰ §	R-Y	۲
ارغوانی برموکروزول	۶٫۸-۵٫۲	۱۲٫۶ §	Y-P	۱
آبی برموتیمول	۷٫۶-۶٫۲	۱۰٫۷ §	Y-B	۱
قرمز فنول	۸٫۴-۶٫۸	۸٫۱ §	Y-R	۱
ارغوانی کرزول	۹٫۲-۷٫۶		Y-P	۱
فنول فتالئین	۱۰٫۰-۸٫۳		C-R	۱
تیمول فتالئین	۱۰٫۵-۹٫۳		C-B	۱
زرد آلیزارین	۱۲-۱۰		C-Y	۲

* در قدرت یونی ۱٫۰

*** B = آبی؛ C = بی رنگ؛ O = نارنجی؛ P = ارغوانی؛ R = قرمز؛ Y = زرد

*** (۱) نوع اسیدی: $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ *** (۲) نوع بازی: $\text{In} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{InH}^+ + \text{OH}^-$ § برای واکنش $\text{InH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}$

پیش از نقطه هم‌ارزی، pH را از غلظت مولار اسید واکنش نکرده محاسبه می‌کنیم.

در نقطه هم‌ارزی، محلول خنثی است و $\text{pH} = ۷٫۰۰$.

بعد از نقطه هم‌ارزی، ابتدا pOH و سپس pH را محاسبه می‌کنیم.

به خاطر داشته باشید $\text{pOH} = ۱۴٫۰۰ - \text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH}$.

مثال ۱-۱۰

یک منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون $۵۰٫۰۰ \text{ mL}$ از $۰٫۰۵۰۰ \text{ M HCl}$ با $۰٫۱۰۰۰ \text{ M NaOH}$ به دست آورید.

نقطه آغازی

در آغاز، محلول ۰.۰۵۰۰ M نسبت به H_3O^+ است و

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 0.0500 = 1.30$$

بعد از افزایش ۱۰.۰۰ mL واکنشگر

غلظت یون هیدرونیوم به علت هم واکنش با باز و هم رقت کاهش می‌یابد. بنابراین، غلظت تجزیه‌ای HCl به صورت زیر است

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{\text{تعداد میلی مول HCl باقیمانده بعد از افزایش NaOH}}{\text{کل حجم محلول}} \\ &= \frac{\text{تعداد میلی مول NaOH افزوده شده} - \text{تعداد میلی مول اولیه HCl}}{\text{کل حجم محلول}} \\ &= \frac{(50.00 \text{ mL} \times 0.0500 \text{ M}) - (10.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M})}{50.00 \text{ mL} + 10.00 \text{ mL}} \\ &= \frac{(2.500 \text{ mmol} - 1.000 \text{ mmol})}{60.00 \text{ mL}} = 2.500 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.50 \times 10^{-2}$$

و

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 2.500 \times 10^{-2} = 1.602$$

نقاط اضافی مشخص‌کننده منحنی در ناحیه پیش از نقطه هم‌ارزی به همین طریق به دست می‌آید. نتایج چنین محاسباتی در ستون دوم جدول ۱۰-۲ آمده است.

نقطه هم‌ارزی

در نقطه هم‌ارزی، HCl یا NaOH اضافی وجود ندارد، لذا غلظت یون هیدرونیوم و یون هیدروکسید باید برابر باشد. جایگزین این برابری در ثابت حاصلضرب یونی آب می‌دهد

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_w} = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7} \\ \text{pH} &= -\log 1.00 \times 10^{-7} = 7.00 \end{aligned}$$

بعد از افزایش ۲۵.۱۰ mL واکنشگر

حال محلول حاوی NaOH اضافی است و می‌توان نوشت

جدول ۲-۱۰ تغییرات در pH طی تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

pH		
حجم NaOH, mL	۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M HCl	۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M HCl یا ۰٫۰۱۰۰۰ M NaOH
۰٫۰۰	۱٫۳۰	۳٫۳۰
۱۰٫۰۰	۱٫۶۰	۳٫۶۰
۲۰٫۰۰	۲٫۱۵	۴٫۱۵
۲۴٫۰۰	۲٫۸۷	۴٫۸۷
۲۴٫۹۰	۳٫۸۷	۵٫۸۷
۲۵٫۰۰	۷٫۰۰	۷٫۰۰
۲۵٫۱۰	۱۰٫۱۲	۸٫۱۲
۲۶٫۰۰	۱۱٫۱۲	۹٫۱۲
۳۰٫۰۰	۱۱٫۸۰	۹٫۸۰

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{25.10 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500}{75.10} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

و غلظت تعادلی یون هیدروکسید به صورت زیر است،

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{NaOH}} = 1.33 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log 1.33 \times 10^{-4} = 3.88$$

و

$$\text{pH} = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

داده‌های اضافی مشخص‌کننده منحنی بعد از نقطه هم‌ارزی به همین طریق محاسبه می‌شود. نتایج این‌گونه محاسبات در جدول ۲-۱۰ آمده است.

اثر غلظت

اثر غلظت و اکشنگر و آنالیت بر منحنیهای تیتراسیون خنثی‌شدن برای اسیدهای قوی با دو مجموعه از داده‌ها در جدول ۲-۱۰ و نمودارهای در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. در مورد ۰٫۱ M NaOH به عنوان تیتروکننده (منحنی ۴)، تغییر در pH در ناحیه نقطه هم‌ارزی زیاد است. در مورد ۰٫۰۱ M NaOH، تغییر به مراتب کمتر ولی هنوز کاملاً قابل توجه است.

نکته ۱-۱۰

به دست آوردن منحنی تیتراسیون از معادله موازنه بار در مثال ۱-۱۰، منحنی تیتراسیون اسید/باز را از واکنش استوکیومتری به دست آوردیم. می‌توانیم نشان دهیم که تمام نقاط روی منحنی را می‌توان از معادله موازنه بار نیز به دست آورد.

برای سیستم مورد عمل در مثال ۱-۱۰، معادله موازنه بار با رابطه زیر داده می‌شود

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

که در آن غلظت یونهای سدیم و کلرید با رابطه‌های زیر داده می‌شود

$$[\text{Na}^+] = \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

برای حجمهای NaOH درست پیش از نقطه هم‌ارزی، $[\text{Cl}^-] < [\text{OH}^-]$ و می‌توان معادله موازنه بار را به شکل زیر بازنویسی کرد

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{Cl}^-] - [\text{Na}^+]$$

و

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} - \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \\ &= \frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \end{aligned}$$

در نقطه هم‌ارزی، $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-]$ و

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_w}$$

بعد از نقطه هم‌ارزی، $[\text{Na}^+] < [\text{H}_3\text{O}^+]$ و معادله موازنه بار به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[\text{OH}^-] \cong [\text{Na}^+] - [\text{Cl}^-]$$

$$= \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} - \frac{V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

$$= \frac{V_{\text{NaOH}} c_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} c_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}}$$

انتخاب شناساگر

در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است که انتخاب شناساگر هنگامی بحرانی نیست که غلظت واکنشگر تقریباً 10^{-3} M باشد. در اینجا، اختلاف حجم در تیتراسیون با سه شناساگر نشان داده شده، بزرگی یکسانی با عدم قطعیت‌های مربوط به خواندن بورت دارند و لذا ناچیزند. با وجود این، توجه کنید که سبز برموکروزول برای تیتراسیون شامل 10^{-3} M و واکنشگر به وضوح نامناسب است زیرا تغییر رنگ در گستره ۵ mL کاملاً پیش از نقطه هم‌ارزی رخ می‌دهد. استفاده از فنول فتالین نیز مشکلات مشابهی دارد. بنابراین، در بین سه شناساگر، هنگام تیتراسیون محلول‌های رقیق‌تر، تنها آبی برموتیمول نقطه پایانی رضایت‌بخشی با حداقل خطای سیستماتیک تیتراسیون در اختیار می‌گذارد.

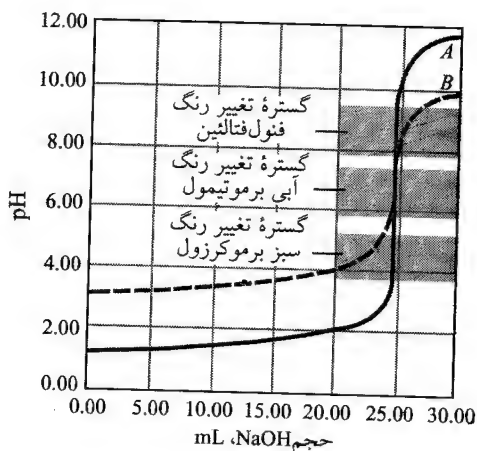
نکته ۲-۱۰

غلظت‌های محاسبه‌شده در ناحیه نقطه هم‌ارزی منحنی‌های تیتراسیون معمولاً دقت کمی دارند، زیرا این غلظتها براساس تعادل‌های کوچک بین اعداد بزرگ استوارند. مثلاً، در محاسبه c_{NaOH} بعد از افزایش ۲۵٫۱۰ mL از NaOH در مثال ۱۰-۱، صورت کسر $(10^{-3} = 25.00 - 25.10)$ با تنها دو رقم بامعنی معلوم است. با وجود این، برای به حداقل رساندن خطای گرد کردن، سه رقم در c_{NaOH} نگه‌داشته شد $(4 \times 10^{-3} \times 1.33)$ و گرد کردن تا محاسبه $p\text{OH}$ و $p\text{H}$ به تأخیر افتاد.

برای گرد کردن مقادیر محاسبه‌شده برای تابع p ، باید به خاطر داشته باشید (بخش ۲-۵) این ماتیس یک لگاریتم (یعنی، عدد در سمت راست ممیز) است که باید گرد شود تا تنها ارقام بامعنی را در برگیرد، زیرا مفسر (عدد در سمت چپ ممیز) تنها محل ممیز را نشان می‌دهد. خوشبختانه، تغییرات بزرگ در مفسر توابع p اکثر نقاط هم‌ارزی، تحت تأثیر دقت محدود داده‌های محاسبه‌شده قرار نمی‌گیرند. معمولاً در محاسبه داده‌ها برای منحنی‌های تیتراسیون، توابع p را، بدون توجه به چنین درخواستی، تا دو رقم بعد از اعشار گرد می‌کنیم.

۱۰ ب - ۲. تیتراسیون باز قوی با اسید قوی

منحنی تیتراسیون برای باز قوی مانند منحنی تیتراسیون برای اسید قوی به دست می‌آید. قبل از



شکل ۱۰-۳. منحنیهای تیتراسیون HCl با NaOH. A: ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M HCl با ۰٫۰۱۰۰۰ M NaOH. B: ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M HCl با ۰٫۰۱۰۰۰ M NaOH

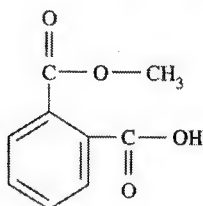
نقطه هم‌ارزی، محلول به شدت بازی است و غلظت یون هیدروکسید از نظر عددی برابر با مولاریته تجزیه‌ای باز است. محلول در نقطه هم‌ارزی خنثی است و در ناحیه بعد از نقطه هم‌ارزی اسیدی می‌شود. غلظت یون هیدرونیوم برابر با غلظت تجزیه‌ای اسید قوی اضافی است. یک منحنی برای تیتراسیون باز قوی با ۰٫۱ M هیدروکلریک اسید بعداً در این فصل در شکل ۱۰-۸ نشان داده می‌شود. انتخاب شناساگر براساس ملاحظات تشریح شده برای تیتراسیون یک اسید قوی با باز قوی استوار است.

۱۰ ج. محلولهای بافر

هنگامی که یک اسید ضعیف با باز قوی یا باز ضعیف با اسید قوی تیترا شود، یک محلول بافر متشکل از زوج اسید/باز مزدوج تشکیل می‌شود. بنابراین، قبل از چگونگی به دست آوردن منحنی تیتراسیون اسیدها و بازهای ضعیف، باید به طور مفصل خواص و رفتار محلولهای بافر را بررسی کنیم. طبق تعریف، محلول بافر، محلولی از زوج اسید/باز مزدوج است که در برابر تغییرات pH مقاوم است. شیمیدان هر کجا که به حفظ pH یک محلول در سطحی ثابت و از پیش تعیین شده نیاز داشته باشد، محلولهای بافر را به کار می‌گیرد. در سرتاسر این کتاب مراجعی در مورد کاربرد محلولهای بافر مشاهده خواهید کرد.

بافر ها در تمام انواع شیمی، هر کجا که به حفظ pH در سطحی نسبتاً ثابت و از پیش تعیین شده نیاز باشد، به کار برده می‌شوند.

آسپیرین بافری شده حاوی بافرهایی است تا به جلوگیری از تحریک معده توسط قدرت اسیدی گروه کربوکسیلیک اسید در آسپیرین کمک کنند.



۱۰ ج - ۱. محاسبه pH محلولهای بافر

بافرهای اسید / باز مزدوج ضعیف

محلول حاوی اسید HA و باز مزدوج آن، A^- ، بسته به موقعیت دو تعادل رقابتی، ممکن است اسیدی، بازی، یا خنثی باشد:



اگر تعادل اول در مقایسه با تعادل دوم، بیشتر به طرف راست متمایل باشد، محلول اسیدی است. در صورتی که تعادل دوم مرجح باشد، محلول بازی است. این دو رابطه ثابت تعادل نشان می دهند که غلظت های نسبی یون های هیدرونیوم و هیدروکسید نه تنها به بزرگی K_a و K_b بستگی دارند، بلکه به نسبت غلظت اسید و باز مزدوج آن وابسته اند.

برای محاسبه pH یک محلول حاوی هم اسید HA و هم نمک آن NaA، باید غلظت تعادلی HA و NaA را برحسب غلظت های تجزیه ای آنها، c_{HA} و c_{NaA} بیان کنیم. از واری دو تعادل مشاهده می شود که واکنش اول غلظت HA را برابر با $[H_3O^+]$ کاهش می دهد، در حالی که واکنش دوم غلظت HA را برابر با $[OH^-]$ زیاد می کند. بنابراین، غلظت گونه ای HA به غلظت تجزیه ای آن با معادله موازنه جرم زیر ربط داده می شود

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \quad (۶-۱۰)$$

به همین نحو، تعادل اول غلظت A^- را به مقدار برابر با $[H_3O^+]$ افزایش می دهد و تعادل دوم این غلظت را برابر با مقدار $[OH^-]$ کم می کند. بنابراین، غلظت تعادلی با معادله موازنه جرم زیر داده می شود

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (۷-۱۰)$$

نکته ۳-۱۰

کاربرد روش سیستماتیک در محاسبه بافرها
معادله‌های ۶-۱۰ و ۷-۱۰ را همچنین می‌توان از رابطه‌های موازنه جرم و موازنه بار
به دست آورد. بنابراین، ملاحظات موازنه جرم مستلزم این است که

$$c_{HA} + c_{NaA} = [HA] + [H^-]$$

ملاحظات خنثایی الکتریکی مستلزم آن است که

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

ولی

$$[Na^+] = c_{NaA}$$

بنابراین، معادله موازنه بار می‌شود

$$c_{NaA} + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

که به صورت معادله ۷-۱۰ نوآرایی می‌شود:

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

با کسرکردن معادله اول از چهارم و نوآرایی آن خواهیم داشت

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

که برابر با معادله ۶-۱۰ است.

به علت رابطه وارون بین $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ ، همیشه می‌توان یکی یا دیگری را از
معادله‌های ۶-۱۰ و ۷-۱۰ حذف کرد. مضافاً، اختلاف در غلظت بین این دو گونه اغلب نسبت به
غلظت‌های مولار اسید و باز مزدوج به‌حدی کوچک است که معادله‌های ۶-۱۰ و ۷-۱۰ به صورت
زیر ساده می‌شوند

$$[HA] \cong c_{HA} \quad (۸-۱۰)$$

$$[A^-] \cong c_{NaA} \quad (۹-۱۰)$$

با جایگزینی معادله‌های ۸-۱۰ و ۹-۱۰ در رابطه ثابت تفکیک و نوآرایی، خواهیم داشت

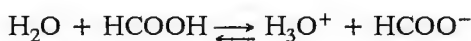
$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \quad (۱۰-۱۰)$$

فرضی که به معادله‌های ۸-۱۰ و ۹-۱۰ منجر می‌شود، گاهی در مورد اسیدها یا بازهایی که ثابت تفکیک بزرگتر از حدود $۱۰^{-۳}$ دارند، یا هنگامی که غلظت مولار اسید یا باز مزدوج آن (یا هر دو) بسیار کوچک است، نامعتبر می‌شود. در این موارد، بسته به اینکه محلول اسیدی است یا بازی، $[OH^-]$ یا $[H_3O^+]$ را باید نگه داشت. در هر صورت، ابتدا باید معادله‌های ۸-۱۰ و ۹-۱۰ را همیشه به کار برد. سپس می‌توان مقادیر موقتی $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ را برای آزمون فرضها به کار برد. با توجه به محدوده اعمال شده توسط فرضهای به کار رفته در به دست آوردن معادله ۱۰-۱۰، می‌توان گفت که غلظت یون هیدرونیوم یک محلول حاوی یک اسید ضعیف و باز مزدوج آن تنها به نسبت غلظت مولار این دو حل شده بستگی دارد. مضافاً، از آنجا که غلظت هر جزء سازنده به طور نسبتاً مساوی با تغییرات حجم تغییر می‌کند، نسبت مستقل از رقت است.

مثال ۲-۱۰

pH محلولی که $M ۰.۰۴۰۰$ نسبت به فرمیک اسید و $M ۰.۰۱۰۰$ نسبت به سدیم فرمات است چه خواهد بود؟

تعادل حاکم بر غلظت یون هیدرونیوم در این محلول خواهد بود



که برای آن (پیوست ۲)

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]} = ۱.۸۰ \times ۱۰^{-۴}$$

$$[HCOO^-] \cong c_{HCOO^-} = ۰.۰۱۰۰$$

$$[HCOOH] \cong c_{HCOOH} = ۰.۰۴۰۰$$

جایگزین کردن معادله ۱۰-۱۰ می‌دهد

$$[H_3O^+] = ۱.۸۰ \times ۱۰^{-۴} \times \frac{۰.۰۴۰۰}{۰.۰۱۰۰} = ۷.۲۰ \times ۱۰^{-۵}$$

توجه کنید فرض اینکه $c_{HCOOH} < [H_3O^+]$ و $c_{HCOO^-} < [H_3O^+]$ ، معتبر است بنابراین

$$pH = -\log ۷.۲۰ \times ۱۰^{-۵} = ۴.۱۴$$

نکته ۲-۱۰

معادله هندرسن-هزلباخ شکل دیگری از معادله ۱۰-۱۰ است که اغلب در نوشتارهای زیست‌شناختی و متون درسی زیست‌شیمیایی با آن روبه‌رو می‌شویم. این رابطه با نوشتن هر عبارت در معادله ۱۰-۱۰ به شکل لگاریتم منفی آن و معکوس کردن نسبت غلظت برای حفظ تمام علامتها به صورت مثبت به دست می‌آید:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a - \log \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{NaA}}}$$

بنابراین،

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{NaA}}}{c_{\text{HA}}} \quad (۱۱-۱۰)$$

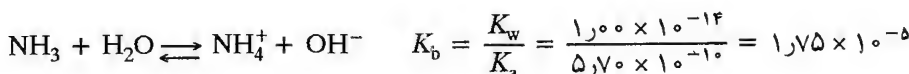
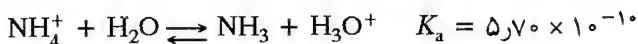
بافرهای باز ضعیف / اسید مزدوج

به طوری‌که در مثال ۳-۱۰ نشان داده شده است معادله‌های ۶-۱۰ و ۷-۱۰ را همچنین می‌توان در مورد سیستمهای بافری متشکل از باز ضعیف و اسید مزدوج آن به کار برد. مضافاً، در اکثر موارد این معادله‌ها را می‌توان به نحوی ساده کرد که معادله ۱۰-۱۰ را بتوان به کار برد.

مثال ۳-۱۰

pH محلولی را که ۰.۲۰۰ M نسبت به NH_3 و ۰.۳۰۰ M نسبت به NH_4Cl است محاسبه کنید.

در پیوست ۲ مشاهده می‌کنیم که ثابت تفکیک K_a برای NH_4^+ برابر ۵.۷۰×۱۰^{-۱۰} است. تعادلهایی را که باید در نظر بگیریم عبارت‌اند از:



با استفاده از بحثی که به معادله‌های ۶-۱۰ و ۷-۱۰ منجر شد، خواهیم داشت

$$[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \cong c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \cong c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-]$$

در اینجا براساس مقادیر نسبی دو ثابت تعادل فرض کرده ایم که $[\text{H}_3\text{O}^+]$ بسیار کوچک است و می توان آن را ندیده گرفت.

حال فرض می کنیم که $[\text{OH}^-]$ در مقایسه با $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ و c_{NH_3} بسیار کوچکتر است، بنابراین

$$[\text{NH}_4^+] = c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.300$$

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 0.200$$

با جایگزینی در ثابت تفکیک اسید NH_4^+ ، رابطه زیر مشابه با معادله ۱۰-۱۰ به دست می آید.

یعنی،

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_a \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{5.70 \times 10^{-10} \times c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} \\ &= \frac{5.70 \times 10^{-10} \times 0.300}{0.200} = 8.55 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

برای امتحان کردن اعتبار تقریب خود، $[\text{OH}^-]$ را محاسبه می کنیم. بنابراین

$$[\text{OH}^-] = (1.00 \times 10^{-14}) / (8.55 \times 10^{-10}) = 1.17 \times 10^{-5}$$

که واقعاً بسیار کوچکتر از $c_{\text{NH}_4^+}$ یا c_{NH_3} است. بنابراین، می توان نوشت

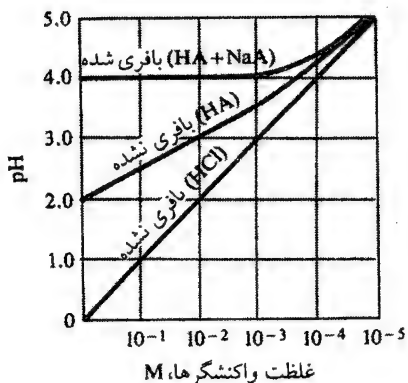
$$\text{pH} = -\log 8.55 \times 10^{-10} = 9.07$$

۱۰ ج - ۲. خواص محلولهای بافر

در این بخش مقاومت بافرها را در برابر تغییرات pH که توسط رقت یا افزایش اسیدها یا بازهای قوی به وجود می آیند، بررسی می کنیم.

اثر رقت

pH یک محلول بافر اساساً، تا هنگامی مستقل از رقت باقی می ماند که غلظت گونه های موجود در آن به حدی کاهش یابد که تقریبهای به کار رفته در به دست آوردن معادله های ۸-۱۰ و ۹-۱۰ نامعتبر شوند. رفتار محلولهای بافری شده و بافری نشده با رقت در شکل ۱۰-۴ مقایسه شده است. برای هر محلول، غلظت اولیه حل شده ها ۱.۰۰ M است. محلول بافری شده در برابر تغییرات pH طی رقیق کردن مقاوم است؛ محلول بافری نشده مقاوم نیست.



شکل ۴-۱۰. اثر رقت بر pH محلولهای بافری شده و بافری نشده. ثابت تفکیک اسید HA برابر با $10^{-4} \times 10^{-4}$ است. غلظت اولیه حل شده ها ۱۰۰ M است.

اثر اسید و باز افزوده شده

خاصیت دوم محلولهای بافر، مقاومت آنها در برابر تغییرات pH بعد از افزایش مقدار کمی از اسید یا باز قوی در مثال ۴-۱۰ نشان داده شده است.

pH بافرها در یک مقدار ثابت مطلق باقی نمی ماند، ولی تغییرات در pH هنگام افزایش مقادیر کم اسید یا باز نسبتاً کوچک است.

مثال ۴-۱۰

تغییر pH انجام شده را هنگامی که ۱۰۰ mL از (الف) ۰.۵۰۰ M NaOH و (ب) ۰.۵۰۰ M HCl به ۴۰۰ mL محلول بافر تشریح شده در مثال ۳-۱۰ افزوده شود، محاسبه کنید.

(الف) افزایش NaOH، قسمتی از NH_4^+ موجود در بافر را به NH_3 تبدیل می کند:



غلظت تجزیه ای NH_3 و NH_4Cl به صورت زیر می شود

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0.200 + 100 \times 0.500}{500} = \frac{180}{500} = 0.36 \text{ M}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \times 0.300 - 100 \times 0.500}{500} = \frac{110}{500} = 0.22 \text{ M}$$

هنگامی که در رابطه ثابت تفکیک اسید برای NH_4^+ جایگزین شود، مقادیر زیر به دست می آید:

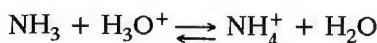
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.70 \times 10^{-10} \times \frac{0.230}{0.170} = 7.71 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log 7.71 \times 10^{-10} = 9.11$$

و تغییر در pH خواهد بود

$$\Delta \text{pH} = 9.11 - 9.07 = 0.04$$

(ب) افزایش HCl، قسمتی از NH_3 را به NH_4^+ تبدیل می کند. بنابراین،



$$c_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0.200 - 100 \times 0.500}{500} = \frac{75}{500} = 0.150 \text{ M}$$

$$c_{\text{NH}_4^+} = \frac{400 \times 0.300 + 100 \times 0.500}{500} = \frac{175}{500} = 0.350 \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5.70 \times 10^{-10} \times \frac{0.250}{0.150} = 9.50 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log 9.50 \times 10^{-10} = 9.02$$

$$\Delta \text{pH} = 9.02 - 9.07 = -0.05$$

جالب است رفتار یک محلول بافری نشده با pH برابر 9.07 با رفتار بافر در مثال ۴-۱۰ مقایسه شود. می توان نشان داد که افزایش همان مقدار از باز به محلول بافری نشده، pH را به ۱۲.۰۰ (یعنی تغییری در pH برابر ۲.۹۳ واحد) زیاد می کند. افزایش اسید pH را کمی کمتر از ۷ واحد کاهش می دهد.

ظرفیت بافر

در شکل ۴-۱۰ و مثال ۴-۱۰ نشان داده شده است که یک محلول حاوی یک زوج اسید/باز مزدوج به طور قابل توجهی در برابر تغییرات pH مقاومت می کند. توانایی یک بافر در جلوگیری از تغییر قابل توجه در pH، مستقیماً متناسب با غلظت کل گونه های بافری کننده و همچنین نسبت غلظت آنهاست. مثلاً pH یک بافر ۴۰۰ میلی لیتری تشکیل شده توسط رقیق کردن محلول

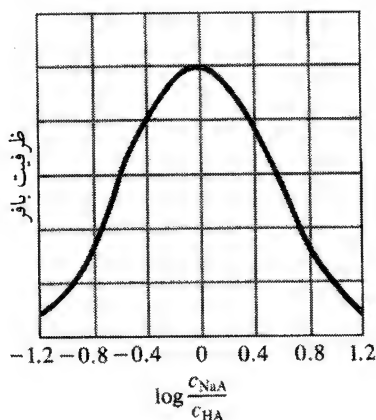
توصیف شده در مثال ۱۰-۳ با ۱۰، هنگامی که با ۱۰۰ mL از ۰.۵۰۰ M سدیم هیدروکسید یا ۰.۵۰۰ M هیدروکلریک اسید مورد عمل قرار گیرد، حدود ۰.۴ تا ۰.۵ واحد تغییر می‌کند. در مثال ۱۰-۴ نشان دادیم که برای بافر غلیظتر، تغییر تنها در حدود ۰.۴ تا ۰.۵ واحد است.

ظرفیت بافر یک محلول به صورت تعداد مولهای یک اسید قوی یا یک باز قوی که باعث می‌شود تا ۱۰۰ L بافر متحمل ۱ واحد تغییر در pH گردد، تعریف می‌شود. ظرفیت بافر نه تنها به کل غلظت دو جزء سازنده بافر، بلکه به نسبت غلظت آنها وابسته است. ظرفیت بافر با بزرگتر شدن یا کوچکتر شدن نسبت غلظت اسید به باز مزدوج آن از واحد، با سرعت متوسطی کاهش می‌یابد (شکل ۱۰-۵ را ببینید) بدین دلیل، pK_a اسید انتخاب شده برای یک کاربرد معین باید در محدوده ± 1 واحد از pH مورد نظر قرار گیرد تا بافر ظرفیت مناسبی داشته باشد.

ظرفیت بافر برابر است با تعداد مولهای اسید یا باز قوی که بافر می‌تواند به ازای یک واحد تغییر در pH جذب کند.

تهیه بافرها

به طور کلی، بافر با هر pH مورد نظر را می‌توان با ترکیب کردن مقادیر محاسبه شده‌ای از زوج اسید/باز مزدوج تهیه کرد. با وجود این، در عمل مقادیر pH بافرهای تهیه شده از فرمولهای تولید شده نظری، به علت عدم قطعیت‌های موجود در مقادیر عددی بسیاری از ثابتهای تفکیک و از ساده سازی به کار رفته در محاسبات، با مقادیر پیش‌بینی شده تفاوت دارند.

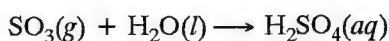
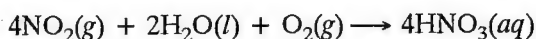


شکل ۱۰-۵. ظرفیت بافر به صورت تابعی از نسبت C_{NaA}/C_{HA}

نکته ۱۰-۵

باران اسیدی و ظرفیت بافری دریاچه‌ها

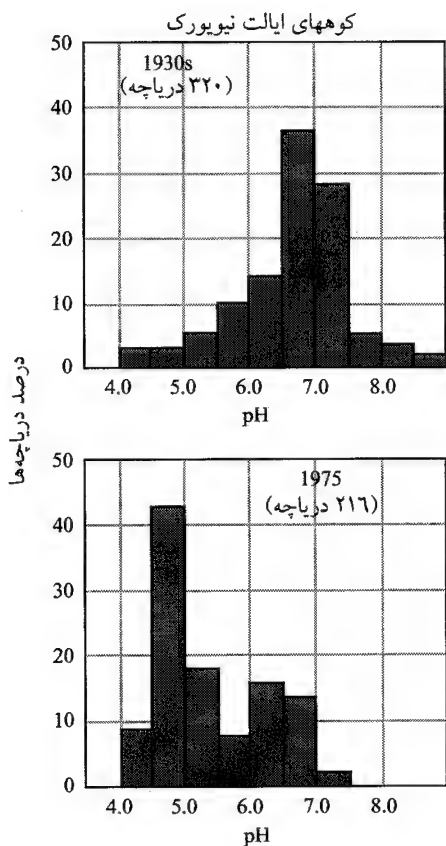
باران اسید در دو دهه گذشته مورد بحث و جدل زیادی بوده است. باران اسیدی هنگامی تشکیل می‌شود که اکسیدهای گازی نیتروژن و گوگرد در قطرات آب در هوا حل شوند. این گازها در دماهای بالا در واحدهای صنعتی نیرو، ماشینها و سایر منابع احتراق تشکیل می‌شوند. محصولات احتراق به درون اتمسفر وارد می‌شوند و در آنجا با آب واکنش می‌دهند و طبق معادله‌های زیر نیتریک اسید و سولفوریک اسید تشکیل می‌دهند



در نهایت، قطرات با سایر قطرات اسید و قطرات آب جمع می‌شوند و باران اسیدی را تشکیل می‌دهند. درباره اثرهای قابل توجه باران اسیدی تبلیغ زیاد شده است. ساختمانهای سنگی و مجسمه‌ها، در اثر جریان باران اسیدی از سطح آنها، به طور مؤثری حل می‌شوند. در بعضی مناطق، جنگلها به گندی خشک می‌شوند. برای نشان دادن اثرها بر زندگی جانوران و گیاهان آبی، اجازه دهید تغییرات در pH را که در دریاچه‌های واقع بین کوههای نیویورک که به صورت نگاره‌های میله‌ای در شکل ۱۰-الف نشان داده شده است، بررسی کنیم

نمودارها توزیع pH در این دریاچه‌ها را که ابتدا در سالهای ۱۹۳۰ و سپس مجدداً در سال ۱۹۷۵ بررسی شدند به نمایش می‌گذارند [۲]. جابه‌جایی در pH دریاچه‌ها طی یک دوره ۴۰ سال قابل توجه است. میانگین pH دریاچه‌ها از ۶٫۴ به ۵٫۱ تغییر کرد که نشانگر ۲۰ مرتبه تغییر در غلظت یون هیدرونیوم است. چنین تغییراتی در pH، اثر قابل توجهی بر زندگی جانوران و گیاهان آبی دارد، که توسط مطالعه جمعیت ماهیها در دریاچه‌ها در همان منطقه نشان داده شده است [۳]. در نمودار ۱۰-ب، تعداد دریاچه‌ها به صورت تابعی از pH رسم شده است. میله‌های تیره نماینده دریاچه‌های حاوی ماهی، و میله‌های بی‌رنگ نماینده دریاچه‌های بدون ماهی است. همبستگی مشخصی بین تغییرات pH در دریاچه‌ها و کاهش جمعیت ماهی وجود دارد.

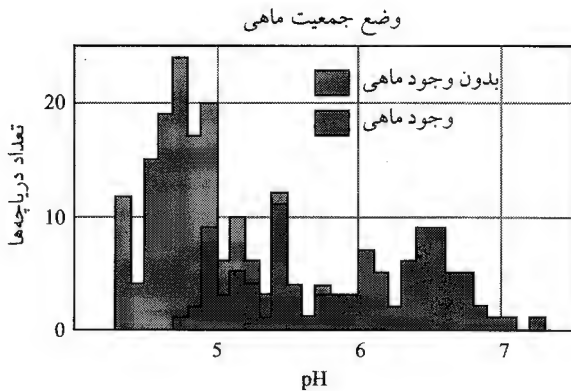
عوامل زیادی در تغییرات pH در آبهای زیرزمینی و دریاچه‌ها در یک ناحیه جغرافیایی معین شرکت دارند. این عوامل عبارت‌اند از الگوهای باد و هوای متداول، نوع خاکها، منابع آب، ماهیت زمین، مشخصات زندگی گیاه، فعالیت انسان، و مشخصات زمین‌شناختی ناحیه. آمادگی آب معدنی برای اسیدی‌شدن تا حد زیادی توسط ظرفیت



شکل ۱۰-الف

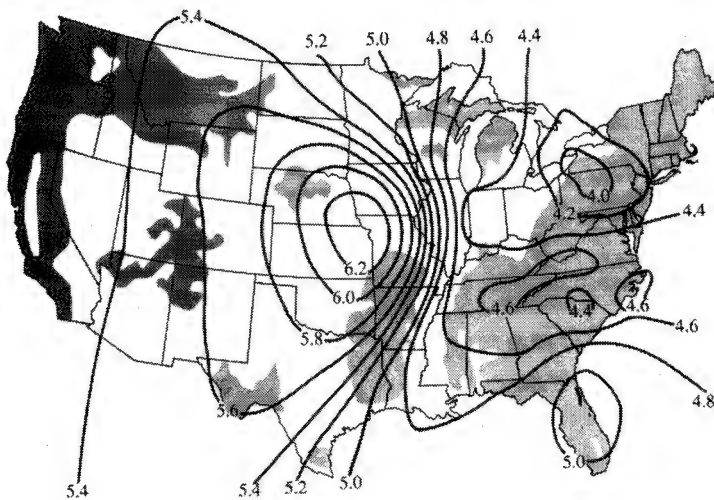
بافری آن تعیین می‌شود و بافر اصلی آب معدنی بی‌کربنات ($K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$) و $K_2 = 4.69 \times 10^{-11}$) است. به خاطر داشته باشید که ظرفیت بافری یک محلول متناسب با غلظت عامل بافری‌کننده است. بنابراین هر چه غلظت بی‌کربنات حل شده زیاد شود، ظرفیت آب برای خنثی کردن اسید از باران اسیدی افزایش می‌یابد. مهمترین منبع یون بی‌کربنات در آب معدنی، سنگ آهک یا کلسیم کربنات است که طبق معادله زیر با یون هیدرونیوم واکنش می‌دهد





شکل ۱۰-ب

نواحی غنی با سنگ آهک دریاچه‌هایی با غلظت‌های نسبتاً زیادی از بی‌کربنات حل شده و لذا آمادگی کمی برای اسیدی شدن دارند. گرانیت، سنگ سیاه، سنگ رستی و سایر صخره‌هایی که محتوی مقدار کمی کربنات‌اند یا کربنات ندارند، در ارتباط با دریاچه‌هایی‌اند که آمادگی زیادی برای اسیدی شدن دارند. نقشه ایالات متحده که در شکل ۱۰-ج نشان داده شده است، به وضوح همبستگی بین عدم وجود صخره‌های



شکل ۱۰-ج

حاوی سنگ آهک و اسیدی شدن آبهای زیرزمینی را به نمایش می‌گذارد [۴].

نواحی حاوی مقدار کمی سنگ آهک رنگی نشان داده شده‌اند؛ نواحی غنی با سنگ آهک سفیدند. خطوط برجستگی زمین با pH برابر برای آبهای زیرزمینی طی دوره ۱۹۷۸ تا ۱۹۷۹ روی نقشه مشخص شده است. نواحی کوهستانی شمال شرقی نیویورک حاوی مقدار کمی سنگ آهک است و pH ی در گستره ۴٫۲ تا ۴٫۴ نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که ظرفیت بافری پایین دریاچه‌ها در این ناحیه همراه با pH پایین بارش، باعث کاهش جمعیت ماهی شده است. همبستگیهای مشابهی بین باران اسیدی، ظرفیت بافری دریاچه‌ها و زوال زندگی وحش در سرتاسر دنیای صنعتی وجود دارد.

اگر چه منابع طبیعی مانند آتشفشانها گوگرد تریوکسید تولید می‌کنند و رعد و برق در جو نیتروژن دیوکسید به وجود می‌آورد، مقادیر زیادی از این ترکیبات از سوزاندن زغال با گوگرد زیاد و از گازهای خروجی ماشینها تولید می‌شوند. برای به حداقل رساندن این آلاینده‌های خروجی، برخی از ایالات مقررات جدی ناظر بر استانداردهایی روی ماشینهای فروخته شده و مورد استفاده در درون مرزهای خود دارند. برخی از ایالات نصب تمیزکننده‌ها را برای حذف اکسیدهای گوگرد از خروجی واحدهای نیرو که با زغال کار می‌کنند اجباری کرده‌اند. برای به حداقل رساندن اثرهای باران اسیدی بر دریاچه‌ها، سنگ آهک گرد شده روی سطح آنها می‌پاشند تا ظرفیت بافری آب را زیاد کنند. حل این مسائل به صرف وقت، انرژی و پول نیاز دارد. بعضی مواقع باید تصمیمات اقتصادی مشکلی برای حفظ کیفیت محیط زندگی خود اتخاذ و تمایلاتی را که برای دهه‌های زیادی عمل کرده‌اند معکوس کنیم. برای بحث مفصلتری از مسئله باران اسیدی، کتاب مرجع ۵ را ببینید.

با توجه به این واقعیت مهم که قدرت یونی محلول بافر معمولاً بسیار زیاد است، نمی‌توان مقادیر خوبی برای ضرایب فعالیت یونها در محلول از رابطه دباي - هوکل به دست آورد. به علت این عدم قطعیتها، بافرها را با ساختن محلولی از تقریباً pH مورد نظر و سپس تنظیم آن با افزایش اسید یا باز قوی تا اینکه pH لازم با یک pH سنج نشان داده شود، تهیه می‌کنیم.

روش دیگر استفاده از دستورالعملهای به دست آمده تجربی برای تهیه محلولهای بافر با pH معلوم است که می‌توان در دستینه‌ها و کتابهای مرجع شیمیایی یافت [۶].

بافرهای اهمیت بسیار زیادی در مطالعات زیست‌شناختی و زیست‌شیمیایی، جایی که غلظت کم ولی ثابتی از یون هیدرونیوم (10^{-6} تا 10^{-10}) باید در سرتاسر آزمایشها حفظ شود، برخوردارند. تعدادی از فروشندگان منابع زیست‌شناختی انواع مختلفی از این نوع بافرها را عرضه می‌کنند.

بافرها همچنین برای استاندارد کردن pH سنج به کار می روند.

۱۰.۵. منحنی تیتراسیون برای اسید ضعیف

چهار نوع کاملاً متفاوت محاسبه جهت به دست آوردن منحنی تیتراسیون برای یک اسید ضعیف (یا باز ضعیف) لازم است.

۱. در آغاز، محلول حاوی تنها اسید ضعیف یا باز ضعیف است و pH از غلظت حل شده و ثابت تفکیک آن به دست می آید.

۲. بعد از افزایشهای مختلف تیتراکننده (در مقادیر تا نقطه هم‌ارزی، ولی نه نقطه هم‌ارزی)، محلول متشکل از یک سری بافر است. pH هر بافر را می توان از غلظتهای تجزیه‌ای باز یا اسید مزدوج و غلظت باقیمانده اسید یا باز ضعیف محاسبه کرد.

۳. در نقطه هم‌ارزی، محلول حاوی مزدوج اسید یا باز ضعیف مورد تیتراسیون است (یعنی نمک) و pH از غلظت این محصول محاسبه می شود.

۴. بعد از نقطه هم‌ارزی، اضافی باز یا اسید قوی تیتراکننده خاصیت بازی یا اسیدی محصول واکنش را به حدی پس می زند که بزرگی pH عمدتاً توسط غلظت تیتراکننده اضافی کنترل می شود.

مثال ۱۰-۵

یک منحنی برای تیتراسیون mL ۵۰.۰۰ از M ۰.۱۰۰۰ استیک اسید ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) با M ۰.۱۰۰۰ سدیم هیدروکسید به دست آورید.

pH آغازی

در آغاز، باید pH محلول HOAc M ۰.۱۰۰۰ را با استفاده از معادله ۳-۲۰ محاسبه می کنیم:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HOAc}} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.1000} = 1.32 \times 10^{-3}$$

$$pH = -\log 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$$

pH بعد از افزایش mL ۱۰.۰۰ واکنشگر

محلول بافری متشکل از NaOAc و HOAc تولید شده است. غلظت تجزیه‌ای دو جزء سازنده به صورت زیر است:

$$c_{HOAc} = \frac{50.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M} - 10.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{60.00 \text{ mL}} = \frac{40.00}{60.00} \text{ M}$$

$$c_{\text{NaOAc}} = \frac{10.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{60.00 \text{ mL}} = \frac{1.000}{60.00} \text{ M}$$

با جایگزینی این غلظتها در رابطه ثابت تعادل استیک اسید خواهیم داشت

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+](1.000/60.00)}{4.000/60.00} = K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.00 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 4.16$$

محاسباتی این چنین، نقاط دیگری را روی منحنی در ناحیه بافری در اختیار می‌گذارد. داده‌های چنین محاسباتی در ستون ۲ جدول ۱۰-۳ داده شده است.

pH نقطه هم‌ارزی

در نقطه هم‌ارزی، تمام استیک‌اسید به سدیم‌استات تبدیل شده است. بنابراین، محلول مشابه محلولی است که با حل کردن باز در آب به دست می‌آید و محاسبه pH مانند محاسبه نشان داده شده در مثال ۱۰-۳ برای یک باز ضعیف است. در این مثال، غلظت NaOAc برابر 0.0500 M است.



$$[\text{OH}^-] = [\text{HOAc}]$$

$$[\text{OAc}^-] = 0.0500 - [\text{OH}^-] \approx 0.0500$$

با جایگزینی در رابطه ثابت تفکیک باز برای OAc^- خواهیم داشت

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.0500 \times 5.71 \times 10^{-10}} = 5.34 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 5.34 \times 10^{-6}) = 8.73$$

pH بعد از افزایش ۵۰.۱۰ mL

بعد از افزایش ۵۰.۱۰ mL از NaOH، هم باز اضافی و هم یون استات متابع یون هیدروکسید

جدول ۳-۱۰ تغییرات در pH طی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

حجم NaOH, mL	با ۰.۱۰۰۰ M NaOH تیترو می شود	از ۵۰.۰۰ mL از ۰.۱۰۰۰ M HOAc	از ۵۰.۰۰ mL از ۰.۱۰۰۰ M HOAc با ۰.۱۰۰۰ M NaOH تیترو می شود
۰.۰۰	۲.۸۸	۳.۹۱	
۱۰.۰۰	۴.۱۶	۴.۳۰	
۲۵.۰۰	۴.۷۶	۴.۸۰	
۴۰.۰۰	۵.۳۶	۵.۳۸	
۴۹.۰۰	۶.۴۵	۶.۴۶	
۴۹.۹۰	۷.۴۶	۷.۴۷	
۵۰.۰۰	۸.۷۳	۷.۷۳	
۵۰.۱۰	۱۰.۰۰	۸.۰۹	
۵۱.۰۰	۱۱.۰۰	۹.۰۰	
۶۰.۰۰	۱۱.۹۶	۹.۹۶	
۷۵.۰۰	۱۲.۳۰	۱۰.۳۰	

هستند. سهم دومی کوچک است، زیرا اضافی باز قوی، تشکیل هیدروکسید از واکنش یون استات با آب را پس می زند. این واقعیت هنگامی آشکار می شود که توجه کنیم غلظت یون هیدروکسید در نقطه هم ارزی تنها $10^{-6} \times 5.34$ است؛ هنگامی که باز اضافی افزوده شود، سهم واکنش یون استات حتی کوچکتر می شود. بنابراین،

$$[\text{OH}^-] \cong c_{\text{NaOH}} = \frac{50.10 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M} - 50.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ M}}{100.00 \text{ mL}}$$

$$= 1.00 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 1.00 \times 10^{-4}) = 10.00$$

در نقطه وسط خنثی سازی در تیتراسیون اسید ضعیف، $\text{pH} = \text{pK}_a$ یا $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$.

در نقطه وسط خنثی سازی در تیتراسیون باز ضعیف، $\text{pOH} = \text{pK}_b$ یا $[\text{OH}^-] = K_b$.

توجه کنید که منحنی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی در ناحیه کمی بعد از نقطه هم ارزی، مشابه منحنی تیتراسیون برای یک اسید قوی یا باز قوی است.

منحنی تیتراسیون برای اسید قوی و ضعیف با باز قوی کمی بعد از نقطه هم‌ارزی یکسان است. این امر برای تیتراسیون باز قوی و ضعیف با اسید قوی نیز صادق است.

توجه کنید که غلظت تجزیه‌ای اسید و باز مزدوج هنگامی که نصف اسید خنثی شود، (در مثال ۵-۱۰، بعد از افزایش دقیقاً ۲۵۰۰ mL باز)، برابر است. بنابراین، این عبارتها یکدیگر را در رابطه ثابت تعادل حذف می‌کنند و غلظت یون هیدرونیوم از نظر عددی برابر با ثابت تفکیک است. به همین نحو، در تیتراسیون یک باز ضعیف، غلظت یون هیدروکسید در نقطه وسط منحنی تیتراسیون، از نظر عددی برابر با ثابت تفکیک باز است. علاوه براین، ظرفیت بافری هر یک از این محلولها در این نقطه ماکسیمم است.

نکته ۶-۱۰

تعیین ثابت تفکیک اسیدها و بازهای ضعیف

ثابت تفکیک اسیدهای ضعیف و بازهای ضعیف اغلب با نظارت pH محلول هنگام تیتراسیون اسید با باز مورد نظر تعیین می‌شود. یک pH سنج و یک الکتروود شیشه‌ای برای اندازه‌گیریها به کار برده می‌شود. برای اسید، pH اندازه‌گیری شده، هنگامی که دقیقاً نصف اسید خنثی شود، از نظر عددی برابر با pK_a است. برای باز، pH در وسط خنثی‌سازی را باید به pOH تبدیل کرد که برابر با pK_b خواهد بود.

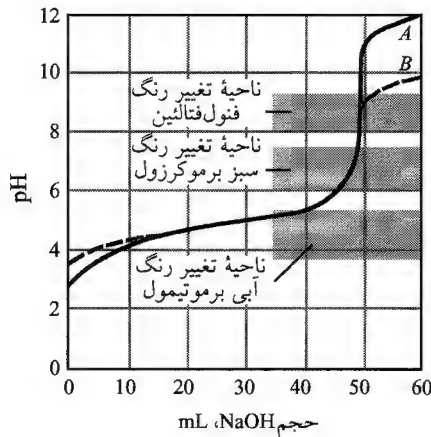
۱۰-۱. اثر غلظت

ستونهای دوم و سوم جدول ۳-۱۰ حاوی داده‌های pH برای تیتراسیون ۰.۱۰۰۰ M و ۰.۰۱۰۰۰ M استیک اسید با محلولهای سدیم هیدروکسید با همان دو غلظت است. جهت به دست آوردن داده‌ها برای اسید رقیقتر، هیچ یک از تقریبهای نشان داده شده در مثال ۵-۱۰ معتبر نبود و معادله درجه دوم را باید حل کرد.

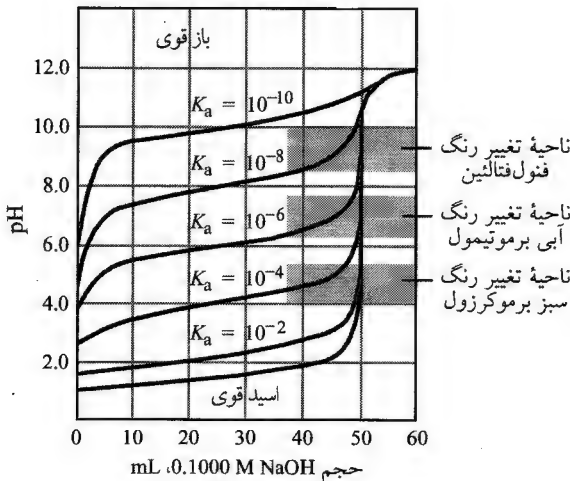
نمودار داده‌های جدول ۳-۱۰ در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است. توجه کنید که برای محلولهای رقیقتر، مقادیر pH آغازی بزرگتر و pH نقطه هم‌ارزی کوچکتر است. با وجود این، در حجمهای متوسطی از تیتراکننده، به علت اثر بافرکنندگی سیستم استیک اسید / سدیم استات که در این ناحیه غالب است، مقادیر pH تنها تفاوت کمی با یکدیگر دارند. این واقعیت که pH بافرها عمدتاً مستقل از رقت است به طور شمایی در شکل ۶-۱۰ نشان داده شده است.

۱۰-۲. اثر کامل شدن واکنش

منحنی تیتراسیون محلولهای ۰.۱۰۰۰ M اسیدهای با ثابتهای تفکیک متفاوت در شکل ۷-۱۰



شکل ۱۰-۶. منحنی برای تیتراسیون استیک اسید با سدیم هیدروکسید. $M:A = ۱:۰۰۰$ اسید با $M = ۰.۰۰۱$ باز. $M:B = ۱:۰۰۰$ باز با $M = ۰.۰۰۱$ باز.



شکل ۱۰-۷. اثر قدرت اسید بر منحنیهای تیتراسیون. هر منحنی تیتراسیون ۵۰.۰ mL از $M = ۰.۰۰۱$ اسید با $M = ۰.۰۰۱$ NaOH را نشان می دهد.

نشان داده شده است. توجه کنید که تغییر pH در ناحیه نقطه هم آری، با ضعیفتر شدن اسید، یعنی ناکاملتر بودن واکنش بین اسید و باز، کوچکتر می شود. اثر غلظت واکنش دهنده ها و کامل بودن واکنش، که مشابه این اثرها بر تیتراسیون اسیدهای قوی نشان داده شده در شکل ۱۰-۳ است، در

شکلهای ۶-۱۰ و ۷-۱۰ نشان داده شده است.

۱۰-۵. انتخاب شناساگر؛ عملی بودن تیتراسیون

با توجه به شکلهای ۶-۱۰ و ۷-۱۰ به وضوح مشخص است که انتخاب شناساگر برای تیتراسیون یک اسید ضعیف در مقایسه با یک اسید قوی محدودتر است. مثلاً، با توجه به شکل ۶-۱۰ آشکار است که سبز برموکروزول برای تیتراسیون 10^{-4} M استیک اسید کاملاً نامناسب است. آبی برموتیمول نیز رضایت بخش نیست، زیرا تغییر رنگ کامل آن در گستره‌ای از حدود ۴۷ mL تا ۵۰ mL از باز 10^{-4} M رخ می‌دهد. از طرف دیگر، شناساگری که تغییر رنگی در ناحیه بازی نشان دهد، مانند فنول فتالئین، باید نقطه پایانی تیزی با حداقل خطای تیتراسیون در اختیار بگذارد.

تغییر pH نقطه پایانی مربوط به تیتراسیون 10^{-4} M استیک اسید (منحنی B شکل ۶-۱۰) به حدی کوچک است که بدون توجه به شناساگر، احتمالاً خطای تیتراسیون قابل توجهی وارد می‌شود. با وجود این، با استفاده از شناساگری با گستره تغییر رنگ بین گستره تغییر رنگ فنول فتالئین و آبی برموتیمول همراه با یک استاندارد مناسب مقایسه رنگ، می‌توان نقطه پایانی در این تیتراسیون را با تکرارپذیری چند درصد نسبی تعیین کرد.

مسائل مشابه به وجود آمده در اثر کاهش قدرت اسید مورد تیتراسیون در شکل ۷-۱۰ نشان داده شده است. در صورتی که یک استاندارد مناسب مقایسه رنگ در دسترس باشد، دقتی در حدود ± 2 ppt می‌توان در تیتراسیون محلول 10^{-4} M یک اسید با ثابت تفکیک 10^{-8} به دست آورد. در مورد محلولهای غلیظتر، اسیدهای تا حدی ضعیفتر را می‌توان با دقت مناسب تیترا کرد.

۱۰-۵. منحنی تیتراسیون باز ضعیف

به دست آوردن منحنی تیتراسیون برای یک باز ضعیف مشابه یک اسید ضعیف است.

مثال ۶-۱۰

۵۰۰ mL از 5×10^{-4} M NaCN یا 10^{-4} M HCl تیترا می‌شود. واکنش به صورت زیر است



pH را بعد از افزایش (الف) 5×10^{-4} ؛ (ب) 10^{-4} ؛ (ج) 25×10^{-4} ؛ و (د) ۲۶۰۰ mL اسید

محاسبه کنید.

(الف) pH آغازی

pH محلول NaCN را می توان با روش نشان داده شده در مثال ۱۰-۳ به دست آورد.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} = 1.61 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$$

$$[\text{CN}^-] = c_{\text{NaCN}} - [\text{OH}^-] \cong c_{\text{NaCN}} = 0.0500$$

با جایگزین کردن در رابطه ثابت تفکیک و نوآوری خواهیم داشت

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_{\text{NaCN}}} = \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.0500} = 8.97 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\log 8.97 \times 10^{-4}) = 10.95$$

(ب) pH بعد از افزایش ۱۰۰۰ mL واکنشگر

$$c_{\text{NaCN}} = \frac{0.0500 \times 0.0500 - 0.000 \times 0.0100}{0.000} = \frac{0.000}{0.000} \text{ M}$$

$$c_{\text{HCN}} = \frac{0.000 \times 0.0100}{0.000} = \frac{0.000}{0.000} \text{ M}$$

سپس این مقادیر را در رابطه ثابت تفکیک اسید HCN قرار می دهیم تا $[\text{H}_3\text{O}^+]$ مستقیماً به دست آید:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{6.2 \times 10^{-10} \times (0.000 / 0.000)}{0.000 / 0.000} = 4.13 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log 4.13 \times 10^{-10} = 9.38$$

(ج) pH بعد از افزایش ۲۵۰۰ mL واکنشگر

این حجم متناظر با نقطه هم ارزی است، جایی که حل شده اصلی اسید ضعیف HCN است. بنابراین،

$$c_{\text{HCN}} = \frac{2500 \times 0.01000}{7500} = 0.03333 \text{ M}$$

با استفاده از معادله ۲۰-۳ خواهیم داشت

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HCN}}} = \sqrt{6.2 \times 10^{-10} \times 0.03333} = 4.45 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\log 4.45 \times 10^{-6} = 5.34$$

(د) pH بعد از افزایش ۲۶۰۰ mL واکنشگر

حال اضافی اسید قوی تفکیک HCN را به حدی پس می‌زند که سهم آن در pH ناچیز است. بنابراین

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_{\text{HCl}} = \frac{2600 \times 0.01000 - 5000 \times 0.0500}{7600} = 1.32 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\log 1.32 \times 10^{-3} = 2.88$$

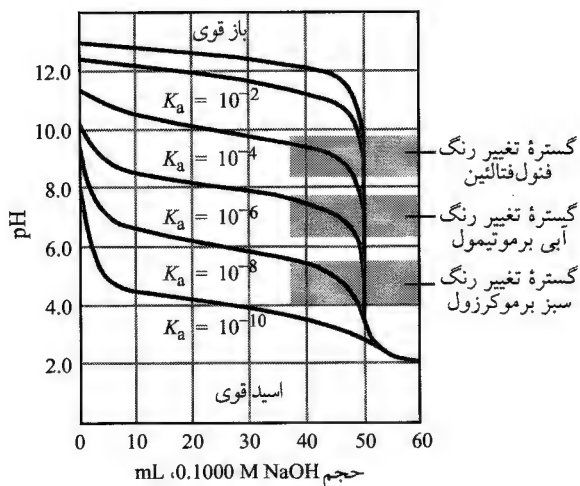
منحنیهای نظری برای یک سری از بازهای ضعیف با قدرت متفاوت در شکل ۱۰-۸ نشان داده شده است. به وضوح، برای تیتراسیون بازهای ضعیف باید شناساگرهایی با گستره تغییر رنگ اسیدی به کار برده شوند.

هنگام تیتراسیون یک باز ضعیف، یک شناساگر با گستره تغییر رنگ اسیدی به کار برده می‌شود. هنگام تیتراسیون یک اسید ضعیف، شناساگر باید گستره تغییر رنگ بازی داشته باشد.

۱۰. ترکیب محلولهای بافر به صورت تابع از pH

تغییراتی که در ترکیب محلولی از اسید ضعیف با باز ضعیف هنگام تیتراژ شدن روی می‌دهند گاهی اوقات جالب توجه‌اند و می‌توان آنها را با رسم کردن غلظت نسبی اسید ضعیف و همچنین غلظت نسبی باز مزدوج آن به صورت تابعی از pH محلول مجسم ساخت. این غلظتهای نسبی را مقادیر آلفا می‌نامند. مثلاً، اگر c_T را برابر مجموع غلظت تجزیه‌ای استیک اسید و سدیم استات در نظر بگیریم، در هر نقطه‌ای از منحنی تیتراسیون به دست آمده در مثال ۱۰-۵، می‌توان نوشت،

$$c_T = c_{\text{HOAc}} + c_{\text{NaOAc}}$$



شکل ۸-۱۰. اثر قدرت باز بر منحنیهای تیتراسیون. هر منحنی تیتراسیون mL ۵۰۰ از ۰.۱۰۰۰ M باز را با ۰.۱۰۰۰ M HCl نشان می دهد.

سپس می توان α را به صورت زیر

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HOAc}]}{c_T} \quad (10-13)$$

و α_1 را به صورت زیر تعریف کرد

$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}]}{c_T} \quad (10-14)$$

مقادیر آلفا نسبتهای بدون واحدند. مجموع تمام مقادیر آلفا برای یک ترکیب داده شده باید برابر واحد باشد. یعنی

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

مقادیر آلفا توسط تنها $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و K_a تعیین می شوند و مستقل از c_T اند. جهت به دست آوردن رابطه ای برای α ، رابطه ثابت تفکیک را به صورت زیر نوآرایی می کنیم:

$$[\text{OAc}^-] = \frac{K_a[\text{HOAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

با توجه به ملاحظات موازنه جرم می توان نوشت:

$$c_T = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-] \quad (۱۵-۱۰)$$

با جایگزینی معادله قبلی در معادله ۱۰-۱۶، خواهیم داشت

$$c_T = [\text{HOAc}] + \frac{K_a[\text{HOAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{HOAc}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

در اثر نوآرایی خواهیم داشت

$$\frac{[\text{HOAc}]}{c_T} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

ولی طبق تعریف $\alpha_0 = [\text{HOAc}]/c_T$ (معادله ۱۰-۱۴) یا

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HOAc}]}{c_T} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (۱۶-۱۰)$$

جهت به دست آوردن رابطه ای برای α_1 ، رابطه ثابت تفکیک را به صورت زیر نوآرایی می کنیم

$$[\text{HOAc}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a}$$

با جایگزینی در معادله ۱۰-۱۶، خواهیم داشت:

$$c_T = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a} + [\text{OAc}^-] = [\text{OAc}^-] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}{K_a} \right)$$

نوآرایی این معادله، α_1 را که طبق معادله ۱۰-۱۵ تعریف شده است به دست می دهد

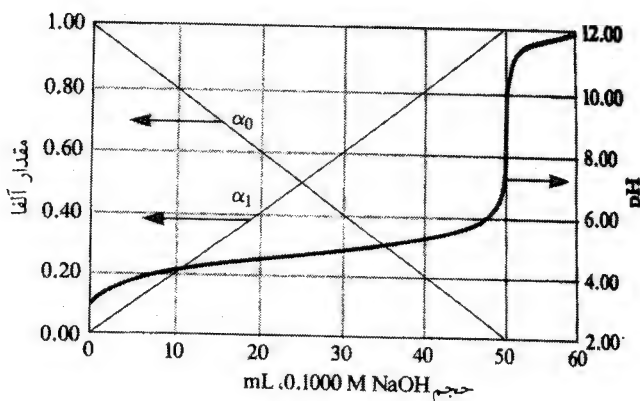
$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (۱۷-۱۰)$$

توجه کنید که مخرج در معادله های ۱۰-۱۷ و ۱۰-۱۸ یکی است.

یا اینکه،

$$\begin{aligned}
 \alpha_1 &= 1 - \alpha_0 \\
 &= 1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \\
 &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \\
 &= \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}
 \end{aligned}$$

خطهای مستقیم پر با علامتهای α_0 و α_1 در شکل ۹-۱۰، با معادله‌های ۱۷-۱۰ و ۱۸-۱۰ و با استفاده از مقادیر $[\text{H}_3\text{O}^+]$ نشان داده شده در ستون ۲ جدول ۳-۱۰ محاسبه شدند. منحنی واقعی تیتراسیون به صورت خط خمیده در شکل ۹-۱۰ نشان داده شده است. توجه کنید که در آغاز تیتراسیون α_0 تقریباً ۱ (۹۸۷٪) است و می‌رساند که ۹۸٫۷٪ گونه‌های حاوی استات به صورت HOAc و تنها ۱٫۳٪ به صورت OAc^- وجود دارد. در نقطه هم‌ارزی، α_0 به $10^{-4} \times 10^{-4}$ کاهش می‌یابد و α_1 به ۱ نزدیک می‌شود. بنابراین، تنها حدود ۱۱٪ گونه‌های حاوی استات HOAc است. توجه کنید که چنانچه نصف اسید خنثی شود (۲۵٫۰۰ mL)، α_0 و α_1 هر یک برابر ۵۰٪ است.



شکل ۹-۱۰. خطهای مستقیم تغییر در مقادیر نسبی HOAc (α_0) و OAc^- (α_1) را طی تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M استیک اسید نشان می‌دهند. خط خمیده منحنی تیتراسیون سیستم است.

۱۰. سؤالات و مسائل

* ۱۰-۱. منحنیهای تیتراسیون 0.10 M NaOH و 0.10 M NH_3 را با 0.10 M HCl در نظر بگیرید.

(الف) تفاوت بین دو منحنی را در تیتراسیون شرح دهید.

(ب) در چه جنبه‌ای دو منحنی متمایز ناپذیرند؟

* ۱۰-۲. چه عواملی بر تیزی نقطه پایانی در تیتراسیون اسید/باز مؤثرند؟

* ۱۰-۳. چرا شناساگر اسید/باز نوعی تغییر رنگ خود را در گستره‌ای در حدود ۲ واحد pH نشان می‌دهد؟

* ۱۰-۴. چه متغیرهایی می‌توانند باعث جابه‌جایی گستره pH شناساگر شوند؟

* ۱۰-۵. چرا واکنشگرهای استاندارد به کار رفته در تیتراسیونهای خشتی‌سازی، به جای اسید و باز ضعیف، اسید و باز قوی‌اند؟

* ۱۰-۶. محلول بافر و خواص آن چیست؟

* ۱۰-۷. ظرفیت بافر را تعریف کنید.

* ۱۰-۸. کدام یک از مخلوطهای زیر ظرفیت بافر بزرگتری دارد:

(الف) مخلوط حاوی 0.100 M از NH_3 و 0.200 M از NH_4Cl ؛ یا

(ب) مخلوط حاوی 0.500 M از NH_3 و 0.100 M از NH_4Cl ؟

* ۱۰-۹. محلولهای تهیه‌شده زیر را در نظر بگیرید:

(الف) انحلال 8.00 mL میلی‌مول از NaOAc در 20.0 mL از 0.100 M HOAc .

(ب) افزایش 10.0 mL از 0.500 M NaOH به 10.0 mL از 0.175 M HOAc .

(ج) افزایش 40.0 mL از 0.120 M HCl به 16.0 mL از 0.420 M NaOAc .

در چه جنبه‌هایی این محلولها مشابه‌اند؟ چه تفاوتی با یکدیگر دارند؟

* ۱۰-۱۰. با توجه به پیوست ۲ یک زوج اسید/باز مناسب برای تهیه بافری با pH های زیر در نظر بگیرید:

* (الف) ۳۵ (ب) ۷۶ (ج) * ۹۳ (د) ۵۱

* ۱۰-۱۱. چه حل‌شده‌ای نقطه پایانی تیزتری در تیتراسیون با 0.10 M HCl در اختیار قرار می‌دهد؟

* (الف) 0.10 M NaOCl یا 0.10 M هیدروکسیل آمین؟

(ب) 0.10 M NH_3 یا 0.10 M سدیم فنولات؟

* (ج) 0.10 M متیل آمین یا 0.10 M هیدروکسیل آمین؟

(د) 0.10 M هیدرازین یا 0.10 M NaCN ؟

۱۲-۱۰. چه حل شده‌ای نقطه پایانی تیزتری در تیتراسیون با 0.10 M NaOH در اختیار قرار می‌دهد:

* (الف) 0.10 M نیترو اسید یا 0.10 M یدیک اسید؟

(ب) 0.10 M آنیلیم هیدروکلرید ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$) یا 0.10 M بنزویک اسید؟

* (ج) 0.10 M هیدروکلرو اسید یا 0.10 M پیرویک اسید؟

(د) 0.10 M سالیسیلیک اسید یا 0.10 M استیک اسید؟

۱۳-۱۰. قبل از به کارگیری گسترده الکترودهای شیشه‌ای و pH سنجها، pH اغلب با اندازه گیری غلظت شکل‌های اسید و باز شناساگر به طریقه رنگ سنجی تعیین می‌شد. در صورتی که آبی برموتیمول به درون محلول وارد شود و نسبت غلظت شکل اسید به باز برابر ۴۳ به دست آید، pH محلول چه خواهد بود؟

* ۱۴-۱۰. از روش تشریح شده در ۱۳-۱۰ برای تعیین pH با سبز برموکروزول به عنوان شناساگر استفاده شد. نسبت غلظت شکل اسید به باز شناساگر ۱۶۴ بود. pH محلول را محاسبه کنید.

۱۵-۱۰. مقادیر K_w در 50°C ، 100°C و به ترتیب $10^{-14} \times 1.14$ ، $10^{-14} \times 4.75$ و $10^{-13} \times 4.9$ است. pH را برای یک محلول خنثی در هر یک از این دماها محاسبه کنید.

۱۶-۱۰. pK_w را در دماهای زیر محاسبه کنید:

* (الف) 0°C (ب) 50°C (ج) 100°C

۱۷-۱۰. pH محلول $10^{-2} \times 100$ را در دماهای زیر محاسبه کنید:

* (الف) 0°C (ب) 50°C (ج) 100°C

* ۱۸-۱۰. pH یک محلول آبی که ۱۴٪ (وزنی) نسبت به HCl است و چگالی آن 1.054 g/mL است چه مقدار است؟

۱۹-۱۰. pH محلولی را که حاوی ۹۰٪ (w/w) نسبت به NaOH است و چگالی آن 1.098 g/mL است محاسبه کنید.

* ۲۰-۱۰. pH محلولی که $10^{-8} \times 20$ نسبت به NaOH است چه خواهد بود؟

(راهنمایی: در چنین محلول رقیقی باید شرکت H_2O در غلظت یون هیدروکسید را در نظر بگیرید).

۲۱-۱۰. pH محلول $10^{-8} \times 20$ چیست؟

* ۲۲-۱۰. pH محلولی که بعد از مخلوط کردن 20 mL از 0.200 M HCl با 25 mL از هر یک از محلولهای زیر حاصل می‌شود چیست:

(الف) آب مقطر؟

(ب) 0.132 M AgNO_3 ؟

(ج) 0.132 M NaOH ؟

(د) 0.132 M NH_3 ؟

(ه) 0.232 M NaOH ؟

۱۰-۲۳. pH محلولی که بعد از مخلوط کردن 0.2 g از Mg(OH)_2 با محلولهای زیر حاصل می شود چیست:

(الف) 75.0 mL از 0.0600 M HCl ؟

(ب) 15.0 mL از 0.0600 M HCl ؟

(ج) 30.0 mL از 0.0600 M HCl ؟

(د) 30.0 mL از 0.0600 M MgCl_2 ؟

* ۱۰-۲۴. غلظت یون هیدرونیوم و pH محلولی را که نسبت به HCl ، 0.0500 M است، محاسبه کنید:

(الف) از فعالیتهای صرف نظر کنید.

(ب) از فعالیتهای استفاده کنید.

۱۰-۲۵. غلظت یون هیدرونیوم و pH محلول 0.167 M Ba(OH)_2 را محاسبه کنید:

(الف) از فعالیتهای صرف نظر کنید.

(ب) از فعالیتهای استفاده کنید.

* ۱۰-۲۶. pH محلول HOCl را که (الف) 10^{-1} M ، (ب) 10^{-2} M ، (ج) 10^{-4} M است محاسبه کنید.

۱۰-۲۷. pH محلول NaOCl را که (الف) 10^{-1} M ، (ب) 10^{-2} M ، (ج) 10^{-4} M است محاسبه کنید.

* ۱۰-۲۸. pH محلول آمونیاک را (الف) که 10^{-1} M ، (ب) 10^{-2} M ، (ج) 10^{-4} M است محاسبه کنید.

۱۰-۲۹. pH محلول NH_4Cl را که (الف) 10^{-1} M ، (ب) 10^{-2} M ، (ج) 10^{-4} M است محاسبه کنید.

* ۱۰-۳۰. pH محلولی را که در آن غلظت پیپریدین (الف) 10^{-1} M ، (ب) 10^{-2} M ، (ج) 10^{-4} M است محاسبه کنید.

۱۰-۳۱. pH محلول یدیک اسید را که (الف) 10^{-1} M ، (ب) 10^{-2} M ، (ج) 10^{-4} M است محاسبه کنید.

* ۱۰-۳۲. pH محلولی را که به صورت زیر تهیه می شود، محاسبه کنید:

(الف) انحلال g ۴۳۰ در آب و رقیق کردن تا mL ۵۰۰

(ب) رقیق کردن mL ۲۵۰ از محلول در (الف) تا mL ۲۵۰

(ج) رقیق کردن mL ۱۰۰ از محلول در (ب) تا L ۱۰۰

۱۰-۳۳. pH محلولی را که به صورت زیر تهیه می شود، محاسبه کنید.

(الف) انحلال g ۱۰۵ از پیکریک اسید، $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ (g/mol ۲۲۹٫۱۱) در

mL ۱۰۰ آب

(ب) رقیق کردن mL ۱۰۰ از محلول (الف) تا mL ۱۰۰

(ج) رقیق کردن mL ۱۰۰ از محلول (ب) تا L ۱۰۰

* ۱۰-۳۴. pH محلول حاصل را هنگامی که mL ۲۰۰ از M ۲۰۰ فرمیک اسید به صورتهای

زیر مورد عمل قرار می گیرد محاسبه کنید:

(الف) با آب مقطر تا mL ۴۵۰ رقیق می شود.

(ب) با mL ۲۵۰ از M NaOH ۱۶۰ مخلوط می شود.

(ج) با mL ۲۵۰ از M NaOH ۲۰۰ مخلوط می شود.

(د) با mL ۲۵۰ از M ۲۰۰ سدیم فرمات مخلوط می شود.

۱۰-۳۵. pH محلول حاصل را هنگامی که mL ۴۰ از M NH_3 ۱۰۰ به صورت زیر مورد

عمل قرار می گیرد محاسبه کنید:

(الف) با آب مقطر تا mL ۶۰۰ رقیق می شود.

(ب) با mL ۲۰۰ از محلول M HCl ۲۰۰ مخلوط می شود.

(ج) با mL ۲۰۰ از محلول M HCl ۲۵۰ مخلوط می شود.

(د) با mL ۲۰۰ از محلول M NH_4Cl ۲۰۰ مخلوط می شود.

(ه) با mL ۲۰۰ از محلول M HCl ۱۰۰ مخلوط می شود.

۱۰-۳۶. محلولی M ۵۰۰ به نسبت به NH_4Cl و M ۳۰۰ به نسبت به NH_3 است. غلظت

OH^- و pH آن را محاسبه کنید.

(الف) از فعالیتهای صرف نظر کنید.

(ب) فعالیتهای را در نظر بگیرید.

* ۱۰-۳۷. pH محلولی که به صورت زیر تهیه می شود چیست:

(الف) انحلال g ۹۲۰ از لاکتیک اسید (g/mol ۹۰٫۰۸) و g ۱۱۱۵ از سدیم لاکتات

(g/mol ۱۱۲٫۰۶) در آب و رقیق کردن تا L ۱۰۰

(ب) M ۵۵۰ به نسبت به استیک اسید و M ۱۱۰ به نسبت به سدیم استات؟

(ج) انحلال g ۳۰۰ از سالیسیلیک اسید، $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ (g/mol ۱۳۸٫۱۲) در

mL ۵۰۰ از M NaOH ۱۳۰ و رقیق کردن تا mL ۵۰۰؟

(د) 0.100 M نسبت به پیکریک اسید و 0.100 M نسبت به سدیم پیکرات؟

۳۸-۱۰. pH محلولی که به طریق زیر تهیه می شود چیست:

(الف) حل کردن 3.30 g از $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ در آب افزایش 125.0 mL از

0.1011 M NaOH و رقیق کردن تا 500.0 mL ؟

(ب) 0.120 M نسبت به پیپریدین و 0.080 M نسبت به نمک کلرید آن؟

(ج) 0.050 M نسبت به اتیل آمین و 0.167 M نسبت به نمک کلرید آن؟

(د) حل کردن 3.32 g از آنیلین (93.13 g/mol) در 100 mL از 0.200 M HCl و

رقیق کردن آن به 250.0 mL ؟

۳۹-۱۰. تغییر در pH را که در هر یک از محلولهای فهرست شده در زیر، در نتیجه رقیق کردن ده

برابر با آب رخ می دهد، محاسبه کنید:

* (الف) H_2O

(ب) 0.0500 M HCl

* (ج) 0.0500 M NaOH

(د) $0.0500\text{ M CH}_3\text{COOH}$

* (ه) $0.0500\text{ M CH}_3\text{COONa}$

(و) $0.0500\text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.0500\text{ M CH}_3\text{COONa}$

* (ز) $0.0500\text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.0500\text{ M CH}_3\text{COONa}$

* ۴۰-۱۰. تغییر در pH را که هنگام افزایش 0.100 میلی مول از یک اسید قوی به 100 mL از

از محلولهای فهرست شده در مسئله ۳۹-۱۰ رخ می دهد، محاسبه کنید.

* ۴۱-۱۰. تغییر در pH را که هنگام افزایش 0.100 میلی مول از یک باز قوی به 100 mL از

محلولهای فهرست شده در مسئله ۳۹-۱۰ رخ می دهد، محاسبه کنید.

۴۲-۱۰. تغییر در pH را تا سه رقم بعد از اعشار که هنگام افزایش 0.0500 میلی مول از یک

اسید قوی به 100 mL از محلولهای زیر رخ می دهد، محاسبه کنید:

(الف) 0.200 M لاکتیک اسید به اضافه 0.0800 M سدیم لاکتات

* (ب) 0.0800 M لاکتیک اسید به اضافه 0.200 M سدیم لاکتات

(ج) 0.0500 M لاکتیک اسید به اضافه 0.0500 M سدیم لاکتات

* ۴۳-۱۰. چه وزنی از سدیم فرمات باید به 400 mL از 0.100 M فرمیک اسید اضافه کنیم تا

محلول بافری با $\text{pH} = 3.50$ به دست آید؟

۴۴-۱۰. چه وزنی از سدیم گلیکولات باید به 300 mL از 0.100 M گلیکولیک اسید اضافه

کنیم تا محلول بافری با $\text{pH} = 4.00$ به دست آید؟

* ۴۵-۱۰. چه حجمی از 0.200 M HCl باید به 250 mL از 0.300 M سدیم مندلانات اضافه

(د) 0.0001 M HCl با آمین هیدروکسیل 0.0001 M

منحنیهای تیتراسیون برای داده‌ها را به دست آورید.

۵۳-۱۰. α_1 و α_0 را برای حالت‌های زیر محاسبه کنید:

* (الف) گونه‌های استیک اسید در محلولی با $\text{pH} = 5.32$

(ب) گونه‌های پیکریک اسید در محلولی با $\text{pH} = 1.25$

* (ج) گونه‌های هیپوکلرو اسید در محلولی با $\text{pH} = 7.00$

(د) گونه‌های هیدروکسیل آمین اسید در محلولی با $\text{pH} = 5.12$

* (ه) گونه‌های پیریدین در محلولی با $\text{pH} = 10.80$

* ۵۴-۱۰. غلظت تعادلی HCOOH تفکیک نشده را در یک محلول فرمیک اسید با غلظت

تجزیه‌ای فرمیک اسید برابر با 0.0850 و $\text{pH} = 3.20$ محاسبه کنید.

۵۵-۱۰. غلظت تعادلی متیل آمین را در محلولی که غلظت تجزیه‌ای مولار CH_3NH_2 برابر

0.120 و $\text{pH} = 11.47$ است، محاسبه کنید.

۵۶-۱۰. جای داده‌های خالی در جدول زیر را پر کنید.

غلظت تجزیه‌ای مولار، c_T						
اسید	$(c_T = c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-})$	pH	[HA]	$[\text{A}^-]$	α_0	α_1
لاکتیک	۰.۱۲۰				۶۴۰	
یدیک	۰.۲۰۰					۰.۷۶۵
بوتانویک		۵.۰۰	۰.۰۶۴۴			
هیپوکلرو	۰.۲۸۰	۷.۰۰				
نیترو				۰.۱۰۵	۰.۴۱۳	۰.۵۸۷
هیدروژن سیانید			۰.۱۴۵	۰.۲۲۱		
سولفامیک	۰.۲۵۰	۱.۲۰				

مراجع

1. H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2nd ed., pp. 48-51. New York: McGraw-Hill, 1975.
2. R. F. Wright and E. T. Gjessing, *Ambio*, **1976**, 5, 219.
3. C. L. Schofield, *Ambio*, **1976**, 5, 228.
4. J. Root, et al., cited in *The Effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats—Introduction*. U. S. Fish and Wildlife Service,

Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, M. A. Peterson, Ed., p. 63. U. S. Government Publication FWS/OBS-80/40.3.

5. C. C. Park, *Acid Rain*. New York: Methuen, 1987.

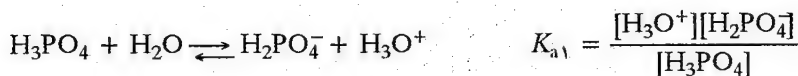
6. L. Meites, Ed., *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 5-112 and 11-3 to 11-8. New York: McGraw-Hill, 1963.

منحنی تیتراسیون اسیدهای چند عاملی و بازهای چند عاملی

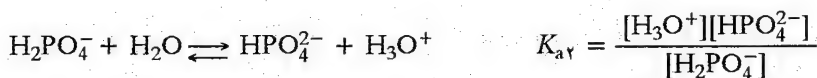
در این فصل روشهایی را برای به دست آوردن منحنی تیتراسیون اسیدها یا بازهایی که دو یا چند گروه عاملی اسیدی یا بازی دارند شرح می دهیم.

۱۱ الف. اسیدها و بازهای چند عاملی

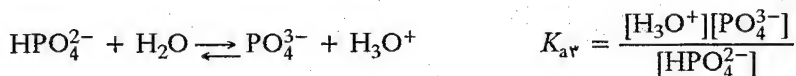
فسفریک اسید یک اسید چند عاملی نوعی است. این اسید در محلول آبی متحمل سه واکنش تفکیک زیر می شود:



$$K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$$

که در آن مانند سایر اسیدهای چند پروتونی $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$.

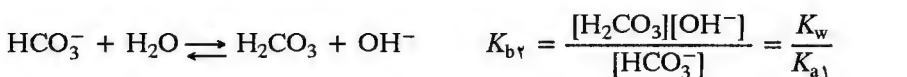
در سرتاسر بقیه این فصل مفید است K_{a1}, K_{a2} و غیره را برای نشان دادن ثابتهای تفکیک اول و دوم اسیدها و K_{b1}, K_{b2} و غیره را برای نشان دادن ثابتهای مرحله‌ای بازها به کار ببریم.

معمولاً به علت نیروهای الکتروستاتیکی، اغلب $K_{a1} > K_{a2}$ با ضریبی در حدود 10^4 تا 10^5 است. یعنی، تفکیک اول شامل جداسازی یون هیدرونیوم با بار مثبت تک از یک آنیون با بار تک است. در مرحله دوم، یون هیدرونیوم از یک آنیون با بار دوگانه جدا می‌شود، فرایندی که به انرژی بسیار بیشتری نیاز دارد.

بازهای چند عاملی نیز متداول‌اند، سدیم‌کربنات یک مثال است. یون کربنات که باز مزدوج یون هیدروژن کربنات است، در تعادل‌های مرحله‌ای زیر درگیر است:



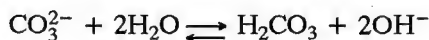
$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.69 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4}$$



$$= \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.25 \times 10^{-8}$$

که در آن K_{a1} و K_{a2} ثابتهای تفکیک اول و دوم کربنیک اسید K_{b1} و K_{b2} ثابتهای تفکیک اول و دوم باز CO_3^{2-} است.

واکنش تفکیک بازی کلی سدیم‌کربنات با معادله‌های زیر نشان داده می‌شود:



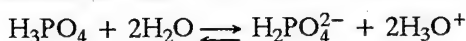
$$K_{b1} K_{b2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2.13 \times 10^{-4} \times 2.25 \times 10^{-8}$$

$$= 4.79 \times 10^{-12}$$

نکته ۱-۱۱

ترکیب کردن رابطه‌های ثابت تعادل

هنگامی که دو تعادل مرحله‌ای مجاور جمع شوند، ثابت تعادل برای واکنش کلی حاصل برابر است با حاصلضرب دو ثابت. بنابراین، برای اولین دو تعادل تفکیک H_3PO_4 ، می‌توان نوشت:



$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= 7.11 \times 10^{-3} \times 6.32 \times 10^{-8} = 4.49 \times 10^{-10}$$

و به همین نحو، برای واکنش



می‌توان نوشت

$$K_{a1}K_{a2}K_{a3} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= 7.11 \times 10^{-3} \times 6.32 \times 10^{-8} \times 4.5 \times 10^{-13} = 2.0 \times 10^{-22}$$

دلیل دوم که $K_{a1} > K_{a2}$ ، یک دلیل آماری است. در مرحله اول، پروتون می‌تواند از دو محل جدا شود، در حالی که در مرحله دوم، تنها از یک محل جدا می‌شود. بنابراین، احتمال تفکیک اول دو برابر احتمال تفکیک دوم است.

pH سیستمهای چند عاملی، مانند فسفریک اسید یا سدیم کربنات را می‌توان با استفاده از طریق سیستماتیک مسائل چند تعادلی تشریح شده در فصل ۷ محاسبه کرد. حل همزمان چند معادله درگیر مشکل و وقتگیر است. خوشبختانه، هنگامی که ثابت تعادل‌های پی‌درپی برای اسید

(یا باز) در حدود 10^3 (یا بیشتر) با یکدیگر تفاوت داشته باشد، می توان از فرضهای ساده سازی استفاده کرد. با یک استثنا، با استفاده از این فرضها، می توان با فنی که در فصلهای قبلی شرح دادیم، داده های pH را به دست آورد. استثنایی که اکنون بررسی می کنیم، pH محلول نمکهای آمفوتری از نوع NaHA است.

چالش: تعداد کافی معادله بنویسید تا بتوانید محاسبه تمام گونه های موجود در یک محلول حاوی غلظتهای تجزیه ای مولار معلومی از Na_2CO_3 و NaHCO_3 را انجام دهید.

۱۱.ب. محاسبه pH محلولهای NaHA

تا کنون بررسی نکرده ایم که چگونه می توان pH محلول نمکهایی را که هم خواص اسید و هم خواص بازی دارند، یعنی آمفوترند، محاسبه کرد. چنین نمکهایی طی تیتراسیون خنثی سازی اسیدها و بازهای چند عاملی تشکیل می شوند. مثلاً، هنگامی که ۱ مول از NaOH به محلولی حاوی ۱ مول اسید H_2A اضافه شود، ۱ مول از NaHA تشکیل می شود. pH این محلول با دو تعادل برقرار شده بین HA^- و آب تعیین می شود:



و



نمک آمفوتر گونه ای است که هنگام حل شدن در یک حلال مناسب می تواند به صورت یک اسید یا به صورت یک باز عمل کند.

یکی از این واکنشها یون هیدرونیوم و دیگری یون هیدروکسید تولید می کند. بسته به بزرگی نسبی ثابتهای تعادل برای این فرایندها، محلول NaHA اسیدی یا بازی خواهد بود:

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \quad (1-11)$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}]} \quad (2-11)$$

که در آن K_{a1} و K_{a2} ثابتهای تفکیک اسیدی برای H_2A است. در صورتی که K_{b2} بزرگتر از K_{a2} باشد، محلول بازی است؛ در غیر این صورت، محلول اسیدی است.

محلول NaHA حاوی پنج گونه $([A^{2-}], [HA^{-}], [H_2A], [OH^{-}], [H_3O^{+}])$ است و بنابراین برای محاسبه دقیق غلظت یون هیدرونیوم به پنج معادله مستقل نیاز داریم. در نکته ۲-۱۱ نشان می‌دهیم که یک مقدار تقریبی برای $[H_3O^{+}]$ با معادله زیر داده می‌شود

$$[H_3O^{+}] = \sqrt{\frac{K_{a2} c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \quad (۳-۱۱)$$

که در آن c_{NaHA} غلظت مولار نمک NaHA است. این معادله باید هنگامی به کار برده شود که NaHA تنها گونه حل شده‌ای باشد که به طور قابل توجهی در pH محلول شرکت دارد. این معادله برای محلولهای خیلی رقیق NaHA یا برای سیستمهایی که در آنها K_{a2} یا K_w/K_{a1} نسبتاً بزرگ است معتبر نخواهد بود.

نکته ۲-۱۱

چگونه معادله ۳-۱۱ به دست آمد؟

محلولی از NaHA را می‌توان برحسب موازنه جرم:

$$c_{NaHA} = [H_2A] + [HA^{-}] + [A^{2-}] \quad (۴-۱۱)$$

و موازنه بار:

$$[Na^{+}] + [H_3O^{+}] = [HA^{-}] + 2[A^{2-}] + [OH^{-}]$$

توصیف کرد. از آنجا که غلظت یون سدیم برابر با غلظت تجزیه‌ای مولار نمک است، معادله آخری را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$c_{NaHA} + [H_3O^{+}] = [HA^{-}] + 2[A^{2-}] + [OH^{-}] \quad (۵-۱۱)$$

حال چهار معادله جبری (معادله‌های ۴-۱۱ و ۵-۱۱ و دو رابطه ثابت تفکیک H_2A) داریم و برای حل مسئله برای پنج مجهول، یک معادله دیگر نیاز خواهیم داشت. ثابت حاصلضرب یونی آب برای این منظور به کار گرفته می‌شود:

$$K_w = [H_3O^{+}][OH^{-}]$$

محاسبه دقیق غلظت یون هیدرونیوم از این پنج معادله مشکل است. با وجود این، یک تقریب مناسب که در مورد محلول اکثر نمکهای اسیدی اعمال پذیر است، می‌توان به صورت زیر به دست آورد.

ابتدا معادله موازنه جرم را از معادله موازنه بار کسر می‌کنیم:

$$c_{\text{NaHA}} + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{موازنه بار}$$

$$c_{\text{NaHA}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] \quad \text{موازنه جرم}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}] \quad (6-11)$$

سپس رابطه‌های ثابت تفکیک اسیدی برای H_2A را به صورت زیر نوآرایی می‌کنیم:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

و برای HA^- داریم:

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

با جایگزینی این رابطه‌ها برای K_w در معادله ۶-۱۱ خواهیم داشت

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{a2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

با ضرب کردن در $[\text{H}_3\text{O}^+]$ خواهیم داشت،

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{HA}^-]}{K_{a1}}$$

با جمع کردن عبارت‌ها خواهیم داشت

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \left(\frac{[\text{HA}^-]}{K_{a1}} + 1 \right) = K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w$$

در نهایت، این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{HA}^-] + K_w}{1 + [\text{HA}^-]/K_{a1}}} \quad (7-11)$$

تحت اکثر شرایط، می‌توان فرض کرد که

$$[HA^-] \cong c_{NaHA} \quad (۸-۱۱)$$

با وارد کردن این رابطه در معادله ۷-۱۱ داریم

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2}c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \quad (۹-۱۱)$$

مهم است بدانیم که تقریب نشان داده شده به صورت معادله ۸-۱۱ به این نیاز دارد که $[HA^-]$ خیلی بزرگتر از غلظتهای تعادلی دیگر در معادله های ۴-۱۱ و ۵-۱۱ باشد. این فرض برای محلولهای خیلی رقیق NaHA، یا هنگامی که K_{a2} یا K_w/K_{a1} نسبتاً بزرگ باشد، معتبر نیست.

اغلب نسبت c_{NaHA}/K_{a1} بسیار بزرگتر از واحد و $K_{a2}c_{NaHA}$ به مقدار قابل توجهی بزرگتر از K_w در معادله ۳-۱۱ است. با این فرضها، معادله به صورت زیر ساده می شود:

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (۱۰-۱۱)$$

مطمئن شوید که همیشه فرضهای در ارتباط با معادله ۱۰-۱۱ را واری می کنید.

توجه کنید که معادله ۱۰-۱۱ حاوی c_{NaHA} نیست، که می رساند pH محلولهای از این نوع، در گستره قابل توجهی از غلظت NaHA ثابت باقی می ماند.

مثال ۱-۱۱

غلظت یون هیدرونیوم محلول $NaHCO_3$ ۰٫۱۰۰ M را محاسبه کنید.

ابتدا فرضی را که به معادله ۱۰-۱۱ منجر می شود، امتحان می کنیم.

ثوابتهای تفکیک برای H_2CO_3 عبارت اند از $K_{a1} = 4.45 \times 10^{-7}$ و $K_{a2} = 4.69 \times 10^{-11}$. به وضوح، c_{NaHA}/K_{a1} در مخرج کسر به مراتب بزرگتر از واحد است؛ علاوه بر این، $K_{a2}c_{NaHA}$ مقداری برابر 4.69×10^{-12} دارد که به طور قابل توجهی بزرگتر از K_w است. بنابراین، می توان از معادله ۱۰-۱۱ استفاده کرد و

$$[H_3O^+] = \sqrt{4.45 \times 10^{-7} \times 4.69 \times 10^{-11}} = 4.6 \times 10^{-9}$$

مثال ۱۱-۲

غلظت یون هیدرونیوم محلول Na_2HPO_4 10^{-3} M را 100×10^{-3} محاسبه کنید. ثابتهای تفکیک مربوط عبارتند از K_{a2} و K_{a3} که هر دو حاوی $[\text{HPO}_4^{2-}]$ اند. مقادیر آنها برابر است با 6.32×10^{-8} و K_{a2} و 4.5×10^{-13} و K_{a3} . با توجه مجدد به فرضهایی که به معادله ۱۰-۱۱ منجر شد، مشاهده می شود که $(6.32 \times 10^{-8}) / (4.5 \times 10^{-13})$ بسیار بزرگتر از ۱ است، لذا مخرج کسر را می توان ساده کرد. با وجود این، حاصلضرب $K_{a3} c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ به هیچ وجه بزرگتر از K_w نیست. بنابراین، نوع جزئاً ساده شده ای از معادله ۱۱-۳ را به کار می گیریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{4.5 \times 10^{-13} \times 100 \times 10^{-3} + 100 \times 10^{-14}}{(100 \times 10^{-3}) / (6.32 \times 10^{-8})}} = 8.1 \times 10^{-10}$$

استفاده از معادله ۱۱-۱۰، مقداری برابر 10^{-10} M را 17×10^{-10} به دست می دهد.

مثال ۱۱-۳

غلظت یون هیدرونیوم محلول NaH_2PO_4 100 M را به دست آورید. دو ثابت تفکیک مهم (آنهايي که حاوی $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ اند) عبارتند از $K_{a1} = 7.11 \times 10^{-3}$ و $K_{a2} = 6.32 \times 10^{-8}$. مشاهده می کنیم که مخرج کسر معادله ۱۱-۳ را نمی توان ساده کرد، ولی صورت کسر به $K_{a2} c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ ساده می شود. بنابراین، معادله ۱۱-۳ به صورت زیر در می آید

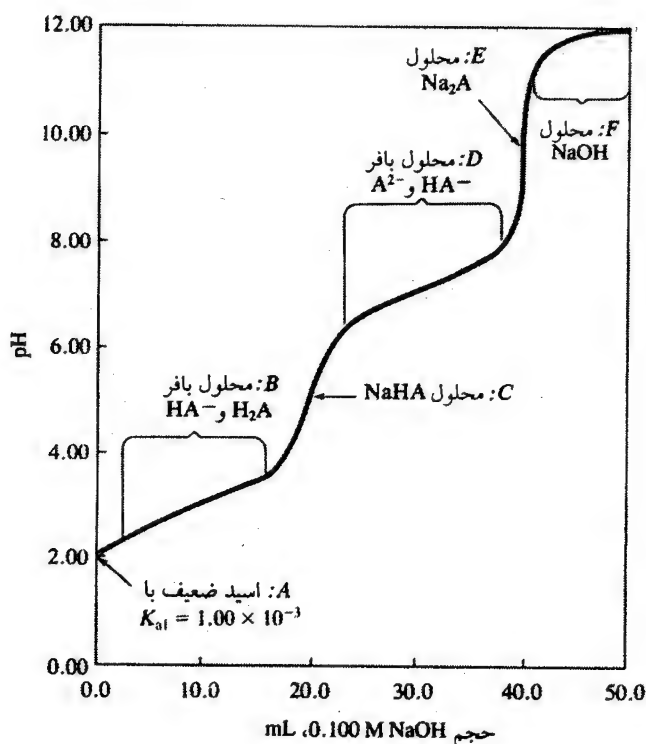
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{6.32 \times 10^{-8} \times 100 \times 10^{-2}}{100 + (100 \times 10^{-2}) / (7.11 \times 10^{-3})}} = 1.62 \times 10^{-5}$$

استفاده از معادله ۱۱-۱۰ مقداری برابر 10^{-5} را 2.12×10^{-5} به دست می دهد.

۱۱ ج. منحنی تیتراسیون برای اسیدهای چند عاملی

ترکیبات با دو یا چند گروه عاملی اسیدی در یک تیتراسیون می توانند نقاط پایانی چندگانه در اختیار بگذارند، مشروط بر اینکه قدرت اسیدی گروههای عاملی به حد کافی متفاوت باشد. فنون محاسبه ای تشریح شده در فصل ۱۰ امکان به دست آوردن منحنیهای تیتراسیون نظری نسبتاً صحیح برای اسیدهای چند پروتونی را در صورتی ممکن می سازند که نسبت K_{a1} / K_{a2} تا حدی بزرگتر از 10^3 باشد. در صورتی که این نسبت کوچکتر باشد، خطا به ویژه در ناحیه نقطه هم ارزی اول زیاد می شود و به عمل دقیقتری از رابطه های تعادل نیاز دارد.

منحنیهای تیتراسیون برای اسید دو پروتونی H_2A با ثابتهای تفکیک $K_{a1} = 100 \times 10^{-3}$ و $K_{a2} = 100 \times 10^{-7}$ در شکل ۱۱-۱ نشان داده شده است. از آنجا که



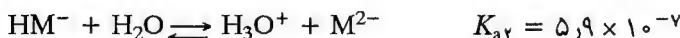
شکل ۱۱-۱. تیتراسیون ۲۰.۰ mL از ۰.۱۰۰ M H_2A با ۰.۱۰۰ M NaOH برای H_2A ، $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ و $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$. روش محاسبه pH برای چند نقطه و ناحیه روی منحنی تیتراسیون نشان داده شده است.

K_{a1}/K_{a2} به طور قابل توجهی بزرگتر از 10^4 است، می توان این منحنی را (بجز برای نقطه هم ارزی اول) با استفاده از فون توسعه یافته در فصل ۱۰ برای اسیدهای ضعیف تک پروتونی، به دست آورد. بنابراین، جهت به دست آوردن pH آغازی (نقطه A)، سیستم را مانند موقعی در نظر می گیریم که شامل یک اسید تک پروتونی منفرد با ثابت تفکیک $K_{a1} = 1.00 \times 10^{-3}$ است. در ناحیه B، هم ارز یک محلول بافر ساده متشکل از اسید ضعیف H_2A و باز مزدوج آن NaHA داریم. یعنی، فرض می کنیم که غلظت A^{2-} در مقایسه با دو جزء حاوی A ناچیز است و برای به دست آوردن $[H_3O^+]$ از معادله ۹-۱۰ استفاده می کنیم. در نقطه هم ارزی اول (نقطه C)، محلولی از یک نمک اسیدی داریم و معادله ۱۱-۳ یا یکی از ساده سازیهای آن را برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم به کار می گیریم. در ناحیه D، یک بافر دوم متشکل از اسید ضعیف HA^- و باز مزدوج آن Na_2A داریم و pH را با استفاده از ثابت تفکیک دوم، $K_{a2} = 1.00 \times 10^{-7}$

محاسبه می‌کنیم. در نقطه E ، محلول حاوی باز مزدوج اسید ضعیف با ثابت تفکیک $10^{-7} \times 10^{-7}$ است. یعنی، فرض می‌کنیم که غلظت یون هیدروکسید محلول تنها به وسیله واکنش A^{2-} با آب جهت تشکیل HA^- و OH^- به دست می‌آید. در نهایت، در ناحیه F ، غلظت یون هیدروکسید را از مولاریته $NaOH$ محاسبه می‌کنیم و pH را از این کمیت به دست می‌آوریم.

مثال ۴-۱۱

یک منحنی برای تیتراسیون 25.00 mL از 0.01000 M مالئیک اسید، $HOOC-CH=CH-COOH$ با 0.01000 M NaOH به دست آورید. با نشان دادن اسید به صورت H_2M ، می‌توان دو تعادل تفکیک را به صورت زیر نوشت



از آنجا که نسبت K_{a1}/K_{a2} بزرگ است (2×10^4)، مانند آنچه که شرح دادیم عمل می‌کنیم.

pH آغازی

تنها تفکیک اول شرکت قابل توجهی در $[H_3O^+]$ دارد. بنابراین،

$$[H_3O^+] \cong [HM^-]$$

موازنه جرم مستلزم این است که

$$[H_2M] + [HM^-] \cong 0.01000$$

یا

$$[H_2M] = 0.01000 - [HM^-] = 0.01000 - [H_3O^+]$$

جایگزینی این رابطه‌ها در رابطه K_{a1} می‌دهد

$$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2} = \frac{[H_3O^+]^2}{0.01000 - [H_3O^+]}$$

با نوآوری آن داریم

$$[H_3O^+]^2 + 1.3 \times 10^{-2} [H_3O^+] - 1.3 \times 10^{-3} = 0$$

از آنجا که K_{a1} مالئیک اسید بزرگ است، معادله درجه دوم را باید دقیقاً، یا با تقریبهایی متوالی حل کنیم، هنگامی که چنین کنیم، خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = 3.01 \times 10^{-2}$$

$$pH = 2 - \log 3.01 = 1.52$$

ناحیه بافر اولیه

افزایش ۵۰۰ mL از باز به تشکیل یک بافر متشکل از اسید ضعیف H_2M و باز مزدوج آن HM^- منجر می شود. تا جایی که تفکیک HM^- جهت تشکیل M^{2-} ناچیز است، محلول را می توان به صورت یک سیستم بافر ساده در نظر گرفت. با استفاده از معادله های ۸-۱۰ و ۹-۱۰ خواهیم داشت:

$$c_{NaHM} \equiv [HM^-] = \frac{500 \times 0.1000}{3000} = 1.67 \times 10^{-2} M$$

$$c_{H_2M} \equiv [H_2M] = \frac{2500 \times 0.1000 - 500 \times 0.1000}{3000} = 6.67 \times 10^{-2} M$$

جایگزین این مقادیر در رابطه ثابت تعادل برای K_{a1} ، مقدار آزمایشی $5.2 \times 10^{-2} M$ را برای $[H_3O^+]$ به دست می دهد. با وجود این، واضح است که تقریب $c_{H_2M} < [H_3O^+]$ یا $[H_3O^+] < c_{HM^-}$ معتبر نیست؛ بنابراین باید از معادله های ۶-۱۰ و ۷-۱۰ استفاده کنیم

$$[HM^-] = 1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

$$[H_2M] = 6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

از آنجا که محلول کاملاً اسیدی است، این تقریب که $[OH^-]$ بسیار کوچک است، مطمئناً مورد تأیید است. با جایگزینی این رابطه ها در رابطه ثابت تفکیک خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+](1.67 \times 10^{-2} + [H_3O^+])}{6.67 \times 10^{-2} - [H_3O^+]} = 1.3 \times 10^{-2} = K_{a1}$$

$$[H_3O^+]^2 + 1.67 \times 10^{-2} [H_3O^+] - 8.67 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 1.81 \times 10^{-2}$$

$$pH = -\log 1.81 \times 10^{-2} = 1.74$$

نقاط دیگر در ناحیه بافری اول را می توان به طریق مشابه محاسبه کرد.

نقطه هم‌ارزی اول
در نقطه هم‌ارزی اول،

$$[HM^-] \cong c_{NaHM} = \frac{25000 \times 0.1000}{5000} = 500 \times 10^{-2}$$

ساده‌سازی صورت کسر در معادله ۱۱-۳ به وضوح مورد تأیید است. از طرف دیگر، عبارت دوم در مخرج کسر کوچکتر از ۱ نیست. بنابراین

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{\frac{K_{a2} c_{NaHM}}{1 + c_{NaHM}/K_{a1}}} = \sqrt{\frac{59 \times 10^{-7} \times 500 \times 10^{-2}}{1 + (500 \times 10^{-2})(1.3 \times 10^{-2})}}$$

$$= 7.80 \times 10^{-5}$$

$$pH = -\log 7.80 \times 10^{-5} = 4.11$$

ناحیه بافری دوم

افزایشهای بیشتر باز به محلول یک سیستم بافری جدید متشکل از HM^- و M^{2-} به وجود می‌آورد. هنگامی باز به حدی اضافه شود که بتوان از واکنش HM^- با آب برای تولید OH^- صرف‌نظر کرد (چند دهم میلی‌لیتر بعد از نقطه هم‌ارزی اول)، pH مخلوط به‌سهولت از K_{a2} به دست می‌آید. مثلاً با وارد کردن ۲۵۵۰ mL از NaOH

$$[M^{2-}] \cong c_{Na_2M} \cong \frac{(2550 - 2500)(0.1000)}{5050} = \frac{0.050}{5050} M$$

و غلظت مولار NaHM می‌شود

$$[HM^-] \cong c_{NaHM} \cong \frac{(2500 \times 0.1000) - (2550 - 2500)(0.1000)}{5050}$$

$$= \frac{245}{5050} M$$

با جایگزینی این مقادیر در K_{a2} ، داریم

$$\frac{[H_3O^+](0.050/5050)}{245/5050} = 59 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 2.89 \times 10^{-5}$$

این فرض که $[H_3O^+]$ در مقایسه با c_{HM^-} و $c_{M^{2-}}$ کوچک است، معتبر است و $pH = 4.54$.

نقطه هم‌ارزی دوم

بعد از افزایش ۵۰.۰۰۰ mL از ۰.۱۰۰۰ M سدیم هیدروکسید، محلول ۰.۰۳۳۳ M نسبت به Na_2M است. واکنش باز M^{2-} با آب تعادل غالب در سیستم است و تنها چیزی است که باید در نظر بگیریم. بنابراین



$$\frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-7}} = 1.69 \times 10^{-8} = K_b$$

$$[OH^-] \cong [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = 0.0333 - [OH^-] \cong 0.0333$$

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0333} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-7}}$$

$$[OH^-] = 2.38 \times 10^{-5}$$

$$pH = 14.00 - (-\log 2.38 \times 10^{-5}) = 9.38$$

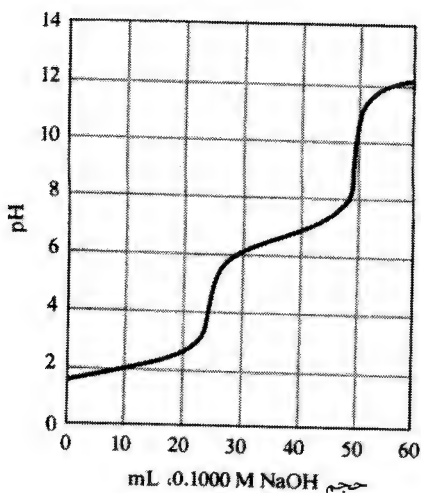
pH بعد از نقطه هم‌ارزی دوم

افزایش بیشتر سدیم هیدروکسید، تفکیک بازی M^{2-} را پس می‌زند. pH از غلظت NaOH افزوده شده مازاد بر مقدار لازم جهت خنثی‌سازی کامل H_2M محاسبه می‌شود. بنابراین، هنگامی که ۵۱.۰۰ mL از NaOH افزوده شود، ۱.۰۰ mL اضافی از ۰.۱۰۰۰ M NaOH داریم و

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 0.1000}{76.00} = 1.32 \times 10^{-3}$$

$$pH = 14.00 - (-\log 1.32 \times 10^{-3}) = 11.12$$

منحنی تیتراسیون برای ۰.۱۰۰۰ M مالئیک اسید که در مثال ۴-۱۱ به دست آمد، در شکل

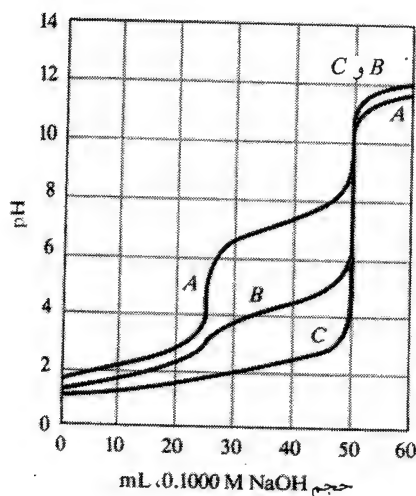


شکل ۲-۱۱. منحنی تیتراسیون
۲۵۰۰ mL از ۰.۱۰۰۰ M مالئیک اسید
با ۰.۱۰۰۰ M NaOH

۲-۱۱ نشان داده شده است. دو نقطه پایانی آشکار است، که هر یک از آنها را اساساً می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت اسید به کار برد. با وجود این، با توجه به تغییر مشخصه pH در نقطه هم‌ارزی دوم، این نقطه رضایت بخش‌تر است.

منحنی تیتراسیون سه اسید چند پروتونی دیگر در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. با توجه به این منحنیها نتیجه می‌شود که یک نقطه پایانی کاملاً مشخص مربوط به نقطه هم‌ارزی اول تنها هنگامی مشاهده می‌شود که درجه تفکیک دو اسید به حد کافی متفاوت باشد. نسبت K_{a1} به K_{a2} اکسالیک اسید (منحنی B) تقریباً ۱۰۰۰ است. منحنی برای این تیتراسیون یک انحنا متناظر با نقطه هم‌ارزی اول نشان می‌دهد. با وجود این، بزرگی تغییر pH برای تعیین دقیق موقعیت هم‌ارز با یک شناساگر بسیار کوچک است. به هر حال، نقطه پایانی دوم راهی برای تعیین دقیق اکسالیک اسید در اختیار می‌گذارد.

منحنی تیتراسیون نظری فسفریک اسید سه پروتونی با A نشان داده شده است. در اینجا، نسبت K_{a1}/K_{a2} تقریباً 10^5 و K_{a2}/K_{a3} نیز چنین است. از آنجا که این نسبتها بزرگ‌اند، دو نقطه پایانی کاملاً مشخص، که هر یک از آنها برای اهداف تجزیه‌ای رضایت بخش است، مشاهده می‌شود. یک شناساگر با گستره اسیدی، هنگام افزایش ۱ مول از باز به ازای ۱ مول از اسید، تغییر رنگی در اختیار قرار می‌دهد. یک شناساگر با گستره بازی، به ۲ مول از باز به ازای ۱ مول از اسید نیاز دارد. هیدروژن سوم فسفریک اسید به حدی کم تفکیک می‌شود ($K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}$) که نقطه پایانی عملی در ارتباط با خنثی‌سازی آن مشاهده نمی‌شود. با وجود این، اثر بافری کردن تفکیک سوم قابل توجه است و باعث می‌شود تا pH برای منحنی A، در مقایسه با دو منحنی



شکل ۳-۱۱. منحنی برای تیتراسیون اسیدهای چندپروتونی. محلول ۰.۱۰۰۰ M NaOH برای تیتراژ کردن ۲۵.۰۰ mL از ۰.۱۰۰۰ M H_3PO_4 (A)، ۰.۱۰۰۰ M اکسالیکی اسید (B) و ۰.۱۰۰۰ M H_2SO_4 (C) به کار برده شد.

دیگر در ناحیه بعد از نقطه هم‌ارزی دوم، پایتتر باشد.

منحنی تیتراسیون سولفوریک اسید، جسمی که پروتون اول آن کاملاً و پروتون دوم آن به میزان نسبتاً زیادی تفکیک می‌شود ($K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$)، با C نشان داده شده است. به علت همانندی قدرت دو اسید، تنها یک نقطه پایانی مربوط به تیتراسیون هر دو پروتون مشاهده می‌شود.

به طور کلی، تیتراسیون اسیدها یا بازهایی که دو گروه واکنش‌پذیر دارند، هنگامی نقاط پایانی منفرد با ارزش عملی در اختیار می‌گذارند که نسبت بین دو ثابت تفکیک حداقل 10^4 باشد. اگر نسبت بسیار کمتر از این باشد، تغییر pH در نقطه هم‌ارزی اول برای تجزیه رضایت‌بخش نیست.

نکته ۳-۱۱

سولفوریک اسید از این لحاظ غیرعادی است که یکی از پروتونهای آن به صورت یک اسید قوی و دیگری به صورت یک باز ضعیف ($K_{a2} = 1.0 \times 10^{-2}$) عمل می‌کند. حال چگونگی محاسبه غلظت یون هیدرونیوم محلول ۰.۰۴۰۰ M سولفوریک اسید را به عنوان یک مثال بررسی می‌کنیم.

ابتدا فرض می‌کنیم که به علت اضافی زیاد H_3O^+ حاصل از تفکیک کامل H_2SO_4 ، تفکیک HSO_4^- قابل صرف‌نظر کردن است. بنابراین

$$[H_3O^+] \approx [HSO_4^-] \approx 0.0400$$

با وجود این، تخمین $[SO_4^{2-}]$ مبتنی بر این تقریب و رابطه K_{a2} مشخص می‌سازد که

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{0.0400} = 1.02 \times 10^{-2}$$

واضح است که $[SO_4^{2-}]$ در مقایسه با $[HSO_4^-]$ کوچک نیست و به حل دقیقتری نیاز دارد.

با توجه به ملاحظات استوکیومتری، لازم است که

$$[H_3O^+] = 0.0400 + [SO_4^{2-}]$$

اولین عبارت در سمت راست غلظت H_3O^+ حاصل از تفکیک H_2SO_4 به HSO_4^- است. دومین عبارت شرکت تفکیک HSO_4^- است. با نوآرایی خواهیم داشت

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - 0.0400$$

ملاحظات موازنهٔ جرم مستلزم این است که

$$C_{H_2SO_4} = 0.0400 = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

با ترکیب دو معادلهٔ اخیر و نوآرایی خواهیم داشت

$$[HSO_4^-] = 0.0800 - [H_3O^+]$$

با جایگزینی این معادله‌ها برای $[HSO_4^-]$ و $[SO_4^{2-}]$ در رابطه K_{a2} خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+](0.0800 - [H_3O^+])}{0.0400 - [H_3O^+]} = 1.02 \times 10^{-2}$$

$$[H_3O^+]^2 - (0.0298) [H_3O^+] - 8.16 \times 10^{-4} = 0$$

$$[H_3O^+] = 0.0471$$

۱۱. د. منحنی تیتراسیون برای بازهای چند عاملی

به دست آوردن منحنی تیتراسیون برای یک باز چند عاملی شامل هیچ اصل جدیدی نیست. جهت نشان دادن، تیتراسیون محلول سدیم کربنات را با هیدروکلریک اسید استاندارد در نظر می‌گیریم. ثابتهای تعادل مهم عبارت‌اند از



$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.69 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4}$$



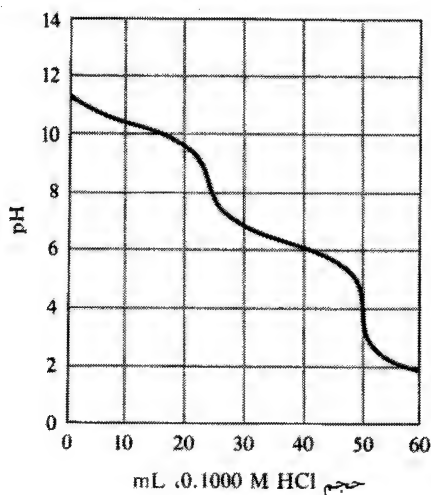
$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.45 \times 10^{-7}} = 2.25 \times 10^{-8}$$

واکنش یون کربنات با آب pH آغازی محلول را تعیین می‌کند که می‌توان آن را با روش نشان داده شده برای نقطه پایانی دوم مثال ۴-۱۱ محاسبه کرد. با افزایش اولین مقدار اسید، یک بافر کربنات / هیدروژن کربنات به دست می‌آید. در این ناحیه، pH را می‌توان از غلظت یون هیدروکسید محاسبه شده از K_{b1} ، یا غلظت یون هیدرونیوم محاسبه شده از K_{a2} محاسبه کرد. از آنجا که معمولاً محاسبه $[\text{H}_3\text{O}^+]$ و pH مورد نظر است، لذا کاربرد K_{a2} ساده‌تر است.

سديم هيدروژن کربنات گونه حل شده اصلی در نقطه هم‌ارزی اول است و از معادله ۱۰-۱۱ برای محاسبه غلظت یون هیدرونیوم استفاده می‌شود (مثال ۱۱-۱ را ببینید). با افزایش اسید بیشتر، یک بافر جدید متشکل از سديم هيدروژن کربنات و کربنیک اسید تشکیل می‌شود. pH این بافر به سهولت از K_{b2} یا K_{a1} به دست می‌آید.

در نقطه هم‌ارزی دوم، محلول متشکل از کربنیک اسید و سديم کلرید است. کربنیک اسید را می‌توان مانند یک اسید ضعیف ساده با ثابت تفکیک K_{a1} در نظر گرفت. در نهایت، بعد از افزایش هیدروکلریک اسید اضافی، تفکیک اسید ضعیف به حدی پس‌زده می‌شود که غلظت یون هیدرونیوم اساساً برابر با غلظت مولار اسید قوی خواهد شد.

دو نقطه پایانی مشاهده شده در تیتراسیون سديم کربنات، که در آن نقطه دوم به مقدار قابل توجهی تیزتر از نقطه اول است، در شکل ۴-۱۱ نشان داده شده است. واضح است که اجزای



شکل ۴-۱۱. منحنی تیتراسیون ۲۵۰۰ mL از Na_2CO_3 ۰.۱۰۰۰ M با HCl ۰.۱۰۰۰ M

سازنده منفرد در مخلوطهایی از سدیم کربنات و سدیم هیدروژن کربنات را می توان با روشهای خنثی سازی تعیین کرد.

۱۱.۵. ترکیب محلولهای یک اسید چند پروتونی به عنوان تابعی از pH

در بخش ۱۰، چگونگی مفید بودن مقادیر آنها را در نشان دادن تغییرات در غلظت گونه های مختلفی که در تیتراسیون یک اسید ضعیف ساده رخ می دهند، نشان دادیم. مقادیر آنها را می توان برای اسیدها و بازهای چند عاملی نیز به دست آورد. مثلاً، در صورتی که c_T را برابر مجموع غلظتهای مولار گونه های حاوی مالئات در محلول طی تیتراسیون تشریح شده در مثال ۱۱-۴ در نظر بگیریم، مقدار آلفا برای اسید آزاد خواهد بود

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{c_T}$$

که در آن

$$c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] \quad (11-11)$$

مقادیر آلفا برای HM^- و M^{2-} با معادله های مشابهی داده می شود

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{c_T}$$

به طوری که قبلاً مشاهده شد، مجموع مقادیر آلفا برای یک سیستم برابر است با واحد:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

مقادیر آلفا برای سیستم مالئیک اسید به سهولت برحسب $[H_3O^+]$ ، K_{a1} و K_{a2} بیان می شوند. برای به دست آوردن چنین رابطه هایی، روش به کار رفته برای به دست آوردن معادله های ۱۰-۱۶ و ۱۰-۱۷ در بخش ۱۰ را دنبال می کنیم و خواهیم داشت

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (12-11)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (13-11)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (۱۴-۱۱)$$

چالش: معادله‌های ۱۲-۱۱، ۱۳-۱۱ و ۱۴-۱۱ را به دست آورید.

نکته ۴-۱۱

رابطه کلی برای مقادیر آلفا

برای اسید ضعیف H_nA ، مخرج کسر در تمام رابطه‌های مقادیر آلفا شکل زیر را دارد

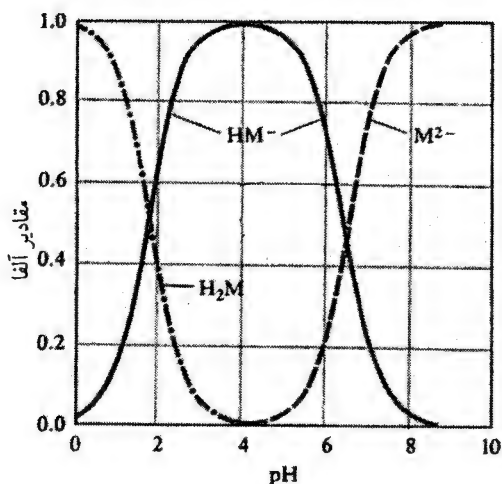
$$[H_3O^+]^n + K_{a1}[H_3O^+]^{n-1} + K_{a1}K_{a2}[H_3O^+]^{n-2} + \dots K_{a1}K_{a2} \dots K_{an}$$

صورت کسر برای α اولین جمله در مخرج است؛ برای α_1 ، صورت کسر برابر با جمله دوم است و الی آخر. بنابراین، چنانچه مخرج کسر را D در نظر بگیریم،
 $\alpha_1 = K_{a1} [H_3O^+]^{(n-1)}/D$ و $\alpha_n = [H_3O^+]^n/D$

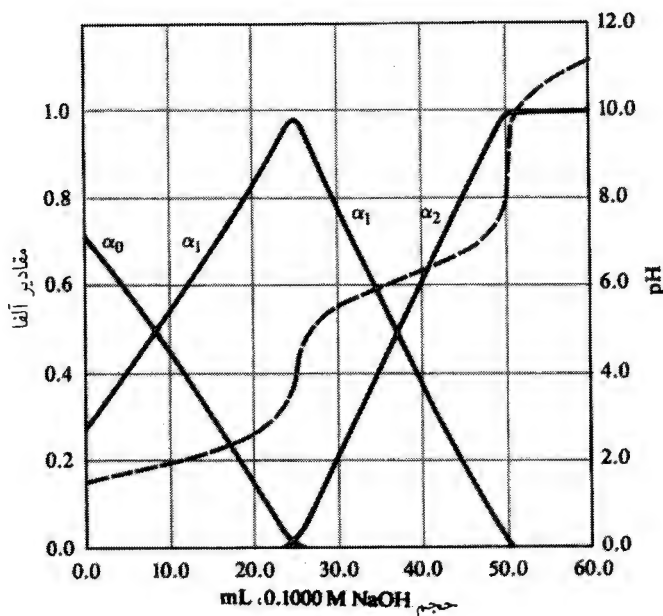
مقادیر آلفا برای بازهای چند عاملی به طریق مشابهی به دست می‌آیند و معادله‌ها برحسب ثابتهای تفکیک بازی و $[OH^-]$ نوشته می‌شوند.

توجه کنید که مخرج کسر برای تمام رابطه‌ها یکسان است. همچنین توجه کنید که مقدار جزئی هرگونه در هر pH ثابت و مستقل از کل غلظت، c_T است.

مقدار آلفا برای هرگونه حاوی مالئات به صورت تابعی از pH در سه منحنی رسم شده در شکل ۵-۱۱ نشان داده شده است. منحنیهای پر در شکل ۶-۱۱ مقادیر آلفای یکسان را که اکنون به صورت تابعی از حجم سدیم هیدروکسید هنگام تیتراسیون اسید رسم شده‌اند، به نمایش می‌گذارند. منحنی تیتراسیون نیز با خط شکسته در شکل ۶-۱۱ نشان داده شده است. بررسی این منحنیها تصویر روشنی از تمام تغییرات غلظت که طی تیتراسیون رخ می‌دهد، در اختیار می‌گذارد. مثلاً، با توجه به شکل ۶-۱۱ نتیجه می‌شود که قبل از افزایش هرگونه بازی، α برای H_2M تقریباً ۷۰٪ و α_1 برای HM^- تقریباً ۳۰٪ است. برای تمام اهداف عملی، α_2 برابر صفر است. بنابراین، تقریباً ۷۰٪ مالئیک اسید به صورت H_2M و ۳۰٪ به صورت HM^- وجود دارد. پس از افزایش باز، pH و همچنین کسر HM^- افزایش می‌یابد. در نقطه هم‌ارزی اول (pH = ۴٫۱۱)، اساساً تمام مالئات به صورت HM^- وجود دارد ($\alpha_1 > 1$). بعد از نقطه هم‌ارزی اول، α_1 کم می‌شود و α_2 افزایش می‌یابد. در نقطه هم‌ارزی دوم (pH = ۹٫۳۸) و بعد از آن، اساساً تمام مالئات به صورت M^{2-} وجود دارد.



شکل ۵-۱۱. ترکیب محلولهای H_2M به صورت تابعی از pH



شکل ۶-۱۱. تیتراسیون ۲۵.۰۰ mL از ۰.۱۰۰۰ M مالئیک اسید با ۰.۱۰۰۰ M NaOH. منحنیهای پرنمودارهای مقادیر آلفا به صورت تابعی از حجم اند. منحنی شکسته نمودار pH به صورت تابعی از حجم است.

۱۱. سؤالات و مسائل

* ۱۱-۱. به طوری که از نام آن بر می آید، NaHA یک «نمک اسیدی» است، زیرا یک پروتون جهت دادن به باز در دسترس دارد. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا محاسبه pH برای محلول از NaHA با محاسبه pH برای یک اسید ضعیف از نوع HA تفاوت دارد. ۱۱-۲. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا معادله ۱۱-۵ به محاسبه غلظت یون هیدرونیوم محلولهایی محدود می شود که در آنها NaHA تنها حل شده ای است که pH را تعیین می کند.

* ۱۱-۳. چرا تیتراسیون تمام سه پروتون فسفریک اسید در محلول آبی غیرممکن است؟ ۱۱-۴. نشان دهید که محلول آبی کدام یک از ترکیبات زیر اسیدی، بازی، یا خنثی است:



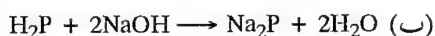
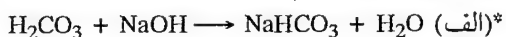
۱۱-۵. شناساگری پیشنهاد کنید که بتوان به کار برد تا یک نقطه پایانی برای تیتراسیون پروتون اول H_3AsO_4 در اختیار بگذارد.

* ۱۱-۶. شناساگری پیشنهاد کنید که بتواند یک نقطه پایانی برای تیتراسیون دو پروتون اول H_3AsO_4 در اختیار بگذارد.

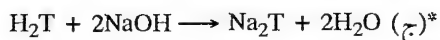
۱۱-۷. روشی برای تعیین مقادیر H_3PO_4 و NaH_2PO_4 در یک محلول آبی پیشنهاد کنید.

۱۱-۸. شناساگری مناسب برای تیتراسیون مبتنی بر واکنشهای زیر پیشنهاد کنید. (در صورت

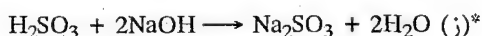
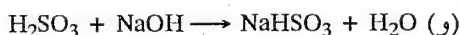
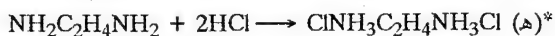
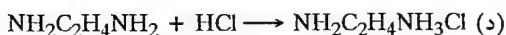
نیاز به غلظت نقطه هم‌ارزی، 0.05M را به کار برید)



($\text{H}_2\text{P} = \text{O}$ - اسید - فتالیک)



(H_2T تارتریک اسید)



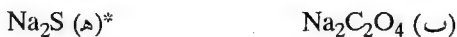
۹-۱۱. pH، ۰.۴۰۰ M و محلولهای هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید:



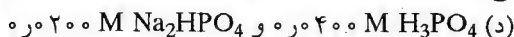
۱۰-۱۱. pH، ۰.۴۰۰ M و محلولهای هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید:



۱۱-۱۱. pH، ۰.۴۰۰ M و محلول هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید:



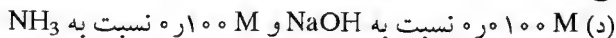
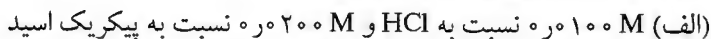
* ۱۲-۱۱. pH محلولی را که حاوی غلظتهای تجزیه‌ای زیر است محاسبه کنید:



۱۳-۱۱. pH محلول حاوی غلظتهای تجزیه‌ای زیر را محاسبه کنید:



* ۱۴-۱۱. pH هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:



۱۵-۱۱. pH محلولهای زیر را محاسبه کنید:



(ب) 100 M به نسبت به HCl و 150 M به نسبت به H_2SO_4

(ج) 100 M به نسبت به NaOH و 300 M به نسبت به Na_2S

(د) 100 M به نسبت به NaOH و 300 M به نسبت به سدیم استات

* ۱۱-۱۶. زوج اسید / باز مزدوج اصلی را مشخص و نسبت بین آنها را در محلولی که در $\text{pH} = 6.00$ بافری شده و حاوی موارد زیر است، محاسبه کنید:

(الف) H_2SO_3 (ج) مالونیک اسید

(ب) سیتریک اسید (د) تارتریک اسید

* ۱۱-۱۷. زوج اسید / باز مزدوج اصلی را مشخص و نسبت بین آنها را در محلولی که در آن $\text{pH} = 9.00$ بافری شده و حاوی مواد زیر است محاسبه کنید:

(الف) H_2S (ج) H_3AsO_4

(ب) اتیلن دیامین دی هیدروکلرید (د) H_2CO_3

* ۱۱-۱۸. چند گرم از $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را باید به 400 mL از 0.200 M H_3PO_4 اضافه کنیم تا بافری با $\text{pH} = 7.30$ به دست آید؟

* ۱۱-۱۹. چند گرم از دی پتاسیم فتالات را باید به 750 mL از 0.500 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ اضافه کنیم تا بافری با $\text{pH} = 5.75$ به دست آید؟

* ۱۱-۲۰. pH بافری که از مخلوط کردن 500 mL از 0.200 M NaH_2PO_4 با هر یک از محلولهای زیر تشکیل می شود چه خواهد بود:

(الف) 500 mL از 0.120 M HCl ؟

(ب) 500 mL از 0.120 M NaOH ؟

* ۱۱-۲۱. pH بافری که با افزایش 100 mL از 0.150 M پتاسیم هیدروژن فتالات به محلولهای زیر تشکیل می شود، چه خواهد بود:

(الف) 100 mL از 0.800 M NaOH ؟

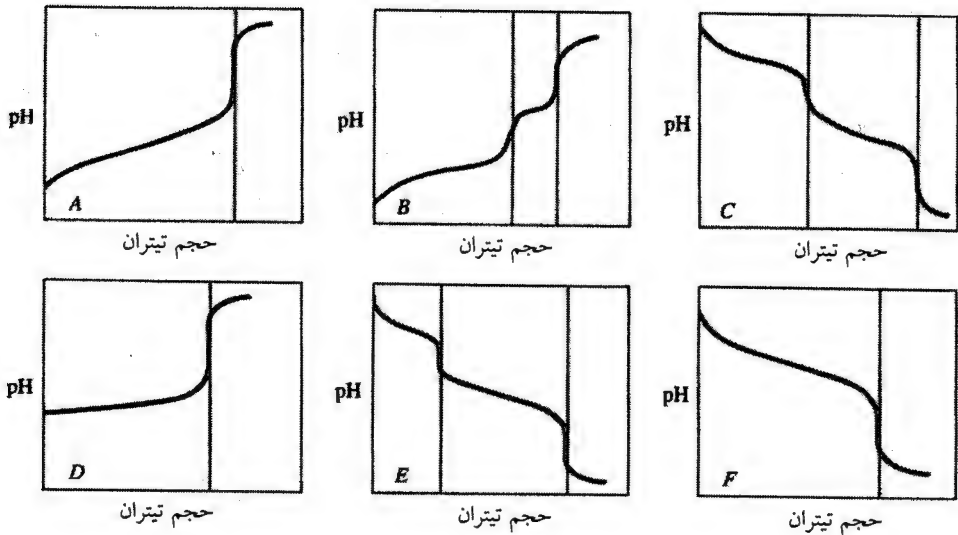
(ب) 100 mL از 0.800 M HCl ؟

* ۱۱-۲۲. چگونه 100 L از یک بافر با pH برابر 9.6 از 0.300 M Na_2CO_3 و 0.300 M HCl تهیه می کنید؟

* ۱۱-۲۳. چگونه 100 L از بافر $\text{pH} = 7.00$ را از 0.200 M H_3PO_4 و 0.160 M NaOH تهیه می کنید؟

* ۱۱-۲۴. چگونه 100 L از بافر با $\text{pH} = 6.00$ را از 0.500 M Na_3AsO_4 و 0.400 M HCl تهیه می کنید؟

* ۱۱-۲۵. منحنی در شکلهای زیر را که در تیتراسیون موارد زیر انتظار دارید با حرف مشخص کنید:



(الف) دی‌سدیم مالئات، Na_2M ، با اسید استاندارد

(ب) پیرویک اسید، HP، با باز استاندارد

(ج) سدیم کربنات، Na_2CO_3 ، با اسید استاندارد

* ۱۱-۲۶. با مراجعه به مسئله ۱۱-۲۵، ترکیبی محلولی را که انتظار دارید یک منحنی مشابه

یکی از نمودارهای زیر به دست دهد، شرح دهید:

(الف) منحنی B (ب) منحنی A (ج) منحنی E

۱۱-۲۷. با مراجعه به مسئله ۱۱-۲۵، به اختصار شرح دهید که چرا منحنی B نمی‌تواند

تیتراسیون مخلوطی متشکل از H_3PO_4 و NaH_2PO_4 را تشریح کند.

۱۱-۲۸. یک منحنی برای تیتراسیون 50.00 mL از محلول 0.1000 M جسم A با محلول

0.2000 M ترکیب B در فهرست زیر به دست آورید. برای هر تیتراسیون، pH را بعد

از افزایش 0.00 ، 12.50 ، 20.00 ، 24.00 ، 25.00 ، 26.00 ، 37.50 ، 45.00 ،

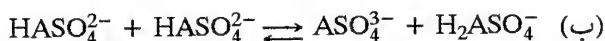
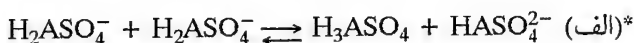
49.00 ، 50.00 ، 51.00 و 60.00 mL ترکیب B محاسبه کنید:

B	A	
HCl	Na_2CO_3	(الف)*
HCl	اتیلن‌دیامین	(ب)
NaOH	H_2SO_4	(ج)*
NaOH	H_2SO_3	(د)

۲۹-۱۱. یک منحنی برای تیتراسیون mL ۵۰۰۰ محلولی که در آن غلظت تجزیه‌ای NaOH برابر M ۰۰۰۱۰ و برای هیدرازین M ۰۰۰۸۰ است، به دست آورید. pH را بعد از افزایش ۰۰۰، ۰۰۰۱۰، ۰۰۰۲۰، ۰۰۰۲۴، ۰۰۰۲۵، ۰۰۰۲۶، ۰۰۰۳۵، ۰۰۰۴۴، ۰۰۰۴۵ و ۰۰۰۴۶ mL از HClO₄ M ۰۰۰۲۰ محاسبه کنید.

۳۰-۱۱. یک منحنی برای تیتراسیون mL ۵۰۰۰ از محلولی که در آن غلظت تجزیه‌ای HClO₄، M ۰۰۰۱۰ و غلظت فرمیک اسید M ۰۰۰۸۰ است، به دست آورید. PH را بعد از افزایش ۰۰۰، ۰۰۰۱۰، ۰۰۰۲۰، ۰۰۰۲۴، ۰۰۰۲۵، ۰۰۰۲۶، ۰۰۰۳۵، ۰۰۰۴۴، ۰۰۰۴۵ و ۰۰۰۴۶ mL از KOH M ۰۰۰۲۰ محاسبه کنید.

۳۱-۱۱. ثابتهای تعادل را برای تعادلهای زیر فرمولبندی کنید و مقادیر عددی را برای ثابتها ذکر کنید.



۳۲-۱۱. مقدار عددی را برای ثابت تعادل واکنش زیر به دست آورید:



۳۳-۱۱. برای مقادیری pH برابر ۰۰۰۲، ۰۰۰۶، ۰۰۰۱۰، مقادیر آلفا را برای هرگونه در محلول آبی از ترکیبات زیر محاسبه کنید:

(الف) فتالیک اسید (د) آرسنیک اسید

(ب) فسفریک اسید (ه) فسفرو اسید

(ج) سیتریک اسید (و) اکسالیک اسید

۳۴-۱۱. معادله‌ای به دست آورید که $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ را برای H₃AsO₄ تعریف کند.

کاربرد تیتراسیونهای خنثی شدن

تیتراسیونهای خنثی شدن به طور گسترده‌ای برای تعیین غلظت آنالیت‌هایی به کار می‌روند که خود اسید یا بازند یا با عمل مناسبی به چنین گونه‌هایی تبدیل پذیرند [۱]. آب حلال متداول برای تیتراسیونهای خنثی شدن است، زیرا ارزان، غیرسمی و در دسترس است. ضریب دمایی پایین انبساط آن مزیت دیگری است. مع‌ذالک، برخی از آنالیت‌ها را نمی‌توان در محیط‌های آبی تیتتر کرد، زیرا انحلالپذیری آنها خیلی پایین است، یا قدرت آنها به عنوان اسید یا باز به حد کافی زیاد نیست تا نقاط پایانی رضایت‌بخشی در اختیار بگذارند. این‌گونه اجسام را اغلب می‌توان در حلالی غیر از آب تیتتر کرد [۲]. در اینجا بحث خود را به سیستم‌های آبی محدود می‌کنیم.

حلال‌های غیرآبی مانند متیل‌الکل و اتیل‌الکل، استیک اسید یخی و متیل‌ایزوبوتیل کتون اغلب تیتراسیون اسیدها یا بازهایی را ممکن می‌سازند که در محلول‌های آبی خیلی ضعیف‌اند.

۱۲ الف. واکنش‌ها برای واکنش‌های خنثی‌سازی

در فصل ۱۰ مشاهده شد که اسیدهای قوی و بازهای قوی باعث تغییر زیادی در pH در نقطه هم‌ارزی می‌شوند. بدین دلیل، محلول‌های استاندارد برای تیتراسیونهای خنثی شدن همیشه از این واکنش‌ها تهیه می‌شوند.

۱۲ الف - ۱. تهیه محلول استاندارد اسید

هیدروکلریک اسید به طور وسیعی برای تیتراسیون بازها به کار می‌رود. محلول‌های رقیق واکنشگر به طور نامتناهی پایدارند و باعث واکنش‌های رسوبی مزاحم با اکثر کاتیونها نمی‌شوند.

محلولهای HCl ، HClO_4 و H_2SO_4 به طور نامتناهی پایدارند و هرگز، نیازی به استاندارد کردن مجدد نیست.

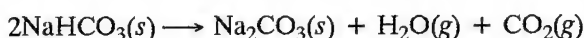
گزارش شده است که محلول HCl ۱ M را می توان برای حدود یک ساعت بدون اتلاف اسید جوشاند، مشروط بر اینکه آب تلف شده با تبخیر را متناوباً جایگزین کرد؛ محلول ۰.۵ M را می توان بدون اتلاف قابل توجهی برای حداقل ده دقیقه جوشاند.

محلولهای پرکلریک اسید و سولفوریک اسید نیز پایدارند و برای تیتراسیونهایی که در آنها یون کلر با تشکیل رسوبات مزاحم می شود، مفیدند. محلولهای استاندارد نیتریک اسید به علت خواص اکسندگی آنها به ندرت به کار می روند. محلولهای استاندارد معمولاً با رقیق کردن حجمی تقریبی از واکنشگر غلیظ و سپس استاندارد کردن محلول رقیق با یک باز استاندارد اولیه تهیه می شوند.

۱۲ الف - ۲. استاندارد کردن اسیدها

سدیم کربنات

اسیدها را اغلب با مقادیر وزن شده ای از سدیم کربنات استاندارد می کنند. سدیم کربنات با خلوص استاندارد اولیه به طور تجارتي موجود است یا می توان آن را با گرمادادن سدیم هیدروژن کربنات خالص بین 270°C و 300°C برای یک ساعت تهیه کرد:



سدیم کربنات به طور طبیعی در معادن بزرگ به صورت سودای شستشو، $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ و به صورت ترونا، $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ یافت می شود. این مواد کانی کاربرد زیادی در اکثر صنایع دارند؛ مثلاً در ساخت شیشه. سدیم کربنات با خلوص استاندارد اولیه را با خالص سازی کامل این مواد کانی به دست می آورند.

به طوری که در شکل ۱۱-۴ نشان داده شد، دو نقطه پایانی در تیتراسیون سدیم کربنات مشاهده می شود. نقطه اول به تبدیل کربنات به هیدروژن کربنات مربوط است که در pH حدود ۸٫۳ رخ می دهد؛ نقطه دوم شامل تشکیل کربنیک اسید و کربن دیوکسید است که در pH حدود ۳٫۸ مشاهده می شود. نقطه دوم را اغلب برای استاندارد کردن به کار می برند، زیرا تغییر در pH در آن در مقایسه با نقطه اول بزرگتر است. با جوشاندن محلول برای مدتی کوتاه جهت حذف کربن دیوکسید که محصول واکنش است، باز هم می توان نقطه پایانی تیزتری به دست آورد. نمونه را تا اولین ظهور رنگ اسیدی شناساگر (مانند آبی برموکروزول یا نارنجی متیل) تیتتر می کنند. در این

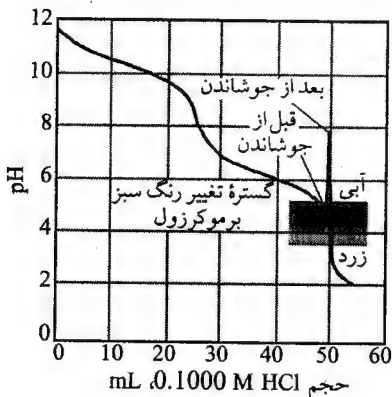
نقطه محلول حاوی مقدار زیادی کربن دیوکسید حل شده و مقادیر کمی کربنیک اسید و هیدروژن کربنات واکنش نداده است. جوشاندن محلول در اثر حذف کربنیک اسید به طور مؤثری این بافر را تخریب می‌کند:



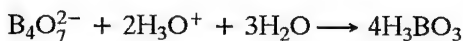
سپس محلول در اثر یون هیدروژن کربنات باقیمانده مجدداً قلیایی می‌شود (شکل ۱۲-۱ را ببینید). تیتراسیون پس از سرد کردن محلول کامل می‌شود. اکنون کاهش نسبتاً زیادتری در pH طی افزایش نهایی اسید مشاهده می‌شود که به تغییر رنگ تیزتری منجر می‌شود. یا اینکه اسید را می‌توان کمی زیادتر از مقدار مورد نیاز برای تبدیل سدیم کربنات به کربنیک اسید افزود. محلول را مانند قبل برای خارج کردن کربن دیوکسید می‌جوشانند و سرد می‌کنند؛ سپس اضافی اسید را با محلول رقیق باز تیتراسیون معکوس می‌نمایند. هر شناساگر مناسب برای تیتراسیون اسید قوی / باز قوی رضایت بخش است. نسبت حجم اسید به باز باید با تیتراسیون مستقلی تعیین شود.

سایر استانداردهای اولیه برای اسیدها

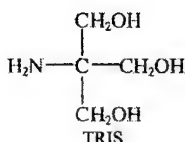
تريس - (هیدروکسی متیل) آمینومتان، $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ ، که TRIS یا THAM نیز نامیده می‌شود، با خلوص استاندارد اولیه از منابع تجارتي در دسترس قرار می‌گیرد. این جسم از این مزیت برخوردار است که جرم نسبتاً بزرگتری به ازای یک مول از پروتونهای مصرف شده (۱۲۱٫۱) در مقایسه با سدیم کربنات (۵۳٫۰) دارد. سدیم تترابورات دو آب و جیوه (II) اکسید نیز به عنوان استاندارد اولیه پیشنهاد شده‌اند. واکنش اسید با تترابورات به صورت زیر است



شکل ۱۲-۱. تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از M ۰٫۱۰۰۰ Na_2CO_3 با M ۰٫۱۰۰۰ HCl بعد از افزایش حدود ۴۹ mL از HCl، محلول را می‌جوشانند تا باعث افزایش در pH نشان داده شود. تغییر در pH در اثر افزایش بیشتر HCl به مراتب بزرگتر است.



جرم زیاد به ازای هر مول پروتون مصرف شده در استاندارد اولیه مطلوب است، زیرا جرم زیادتری از واکنشگر باید مصرف شود که به کاهش در خطای نسبی توزین منجر می گردد.



TRIS با نسبت مولی ۱:۱ با یون هیدرونیوم واکنش می دهد.

مثال ۱-۱۲

چنانچه در نظر است حداقل ۳۰ mL از HCl برای تیتراسیون مصرف شود، جرمهای مواد زیر را که باید برای استاندارد کردن محلول تقریباً ۰.۴۰ مولار اسید برداشته شود مقایسه کنید:
(الف) TRIS (۱۲۱ g/mol)؛ (ب) Na_2CO_3 (۱۰۶ g/mol)؛ (ج) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (۳۸۱ g/mol).

در هر مورد،

$$\text{HCl مقدار} = \cancel{30.0 \text{ mL HCl}} \times 0.40 \frac{\text{mmol HCl}}{\cancel{\text{mL HCl}}} = 12 \text{ mmol HCl} \quad (\text{الف})$$

$$\text{TRIS جرم} = \cancel{12 \text{ mmol HCl}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mmol TRIS}}}{\cancel{\text{ mmol HCl}}} \times \frac{0.121 \text{ g TRIS}}{\cancel{\text{ mmol TRIS}}} = 0.15 \text{ g} \quad (\text{ب})$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ جرم} = \cancel{12 \text{ mmol HCl}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}}{2 \cancel{\text{ mmol HCl}}} \times \frac{0.106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{\cancel{\text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}}$$

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ جرم} = 0.064 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \text{ جرم} &= \cancel{12 \text{ mmol HCl}} \times \frac{1 \cancel{\text{ mmol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2 \cancel{\text{ mmol HCl}}} \\ &\times \frac{0.381 \text{ g Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{\cancel{\text{ mmol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}} = 0.23 \text{ g Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad (\text{ج}) \end{aligned}$$

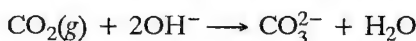
بوراکس $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ معدنی است که در کشور بیابانی یافت می‌شود و برای محلولهای تمیزکننده به کار می‌رود. شکل با خلوص بالای بوراکس به عنوان استاندارد اولیه برای بازها به کار می‌رود.

۱۲ الف - ۳. تهیه محلول استاندارد باز

سدیم هیدروکسید متداولترین باز برای تهیه محلولهای استاندارد است، گرچه پتاسیم هیدروکسید و باریم هیدروکسید نیز به کار می‌روند. هیچ یک از این بازها با خلوص استاندارد اولیه به دست نمی‌آید و لذا بعد از تهیه به استاندارد کردن نیاز دارد.

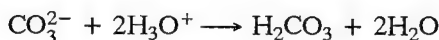
تأثیر کربن دیوکسید بر محلولهای استاندارد بازها

هیدروکسیدهای سدیم، پتاسیم و باریم در محلول و همچنین در حالت جامد به سرعت با کربن دیوکسید جو واکنش می‌دهند و کربناتهای مربوط را تولید می‌کنند:



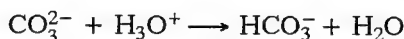
جذب کربن دیوکسید توسط محلول استاندارد از سدیم یا پتاسیم هیدروکسید به یک خطای سیستماتیک منفی در تجزیه‌ای منجر می‌شود که در آن یک شناساگر با گستره بازی به کار رود. در صورتی که شناساگری با گستره اسیدی استفاده شود، هیچ خطای سیستماتیکی مشاهده نمی‌شود.

با اینکه تولید هر یون کربنات دو یون هیدروکسید مصرف می‌کند، جذب کربن دیوکسید توسط یک محلول باز لزوماً ظرفیت ترکیبی آن را برای یون هیدرونیوم تغییر نمی‌دهد. لذا، در نقطه پایانی تیتراسیونی که به یک شناساگر با گستره اسیدی نیاز دارد (مانند سبز برموکروزول)، هر یون کربنات تولیدشده از سدیم یا پتاسیم هیدروکسید با دو یون هیدرونیوم اسید واکنش خواهد کرد (شکل ۱-۱۲):



از آنجا که مقدار یون هیدرونیوم مصرف شده توسط این واکنش با مقدار هیدروکسید تلف شده طی تشکیل یون کربنات برابر است، خطایی رخ نمی‌دهد.

متأسفانه، اکثر کاربردهای باز استاندارد به یک شناساگر با گستره تغییر رنگ بازی (مثلاً فنول فتالئین) نیاز دارند. در اینجا، هر یون کربنات هنگام مشاهده تغییر رنگ شناساگر با تنها یک یون هیدرونیوم واکنش می‌دهد:



لذا غلظت مؤثر باز با جذب کربن دیوکسید کاهش می یابد و یک خطای سیستماتیک (به نام خطای کربنات) حاصل می شود.

مثال ۲-۱۲

غلظت یک محلول NaOH عاری از کربنات بلافاصله بعد از تهیه 0.05118 M به دست آمد. دقیقاً 1000 L از این محلول برای مدتی در معرض هوا قرار گرفت و 0.1962 g از CO_2 را جذب کرد. در صورتی که از فنول فتالین به عنوان شناساگر استفاده شود، خطای نسبی کربناتی را که در تعیین استیک اسید با محلول آلوده شده به وجود می آید محاسبه کنید.



$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.1962 \text{ g CO}_2 \times \frac{1 \text{ mol CO}_2}{44.01 \text{ g CO}_2} \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol CO}_2} \\ \times \frac{1}{1000 \text{ L محلول}} = 4.458 \times 10^{-3} \text{ M}$$

غلظت مؤثر NaOH، c_{NaOH} برای استیک اسید عبارت است از

$$c_{\text{NaOH}} = 0.05118 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}} - \frac{4.458 \times 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}} \\ \times \frac{1 \text{ mol HAc}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{\text{mol HAc}} = 0.04672 \text{ M} \\ \text{خطای نسبی} = \frac{0.04672 - 0.05118}{0.05118} \times 100\% = -8.7\%$$

واکنشگرهای جامد مورد استفاده برای تهیه محلولهای استاندارد باز همیشه با مقدار قابل توجهی یون کربنات آلوده اند. حضور این آلوده کننده ها باعث خطای کربنات نمی شود، مشروط بر اینکه شناساگر یکسانی برای استاندارد کردن و تجزیه به کار رود. مع ذلک، این جسم به نقاط پایانی با تیزی کمتری منجر می شود. در نتیجه معمولاً اقداماتی برای حذف یون کربنات قبل از استاندارد کردن محلول یک باز صورت می گیرد.

معمولاً حضور یون کربنات در محلول استاندارد بازها نامطلوب است، زیرا تیزی نقاط پایانی را کاهش می دهد.

بهترین روش برای تهیه محلولهای سدیم هیدروکسید عاری از کربنات، از انحلالپذیری بسیار کم سدیم کربنات در محلولهای غلیظ باز سود می جوید. یک محلول آبی تقریباً ۵۰٪ سدیم هیدروکسید تهیه می شود (یا از منابع تجارتي خریداری می شود). اجازه می دهند تا سدیم کربنات جامد ته نشین شود و مایع زلالی به دست دهد که سپس آن را سرریز و رقیق می کنند تا غلظت مورد نظر به دست آید. (یا اینکه، جامد را با صاف کردن به کمک خلأ خارج می سازند.)

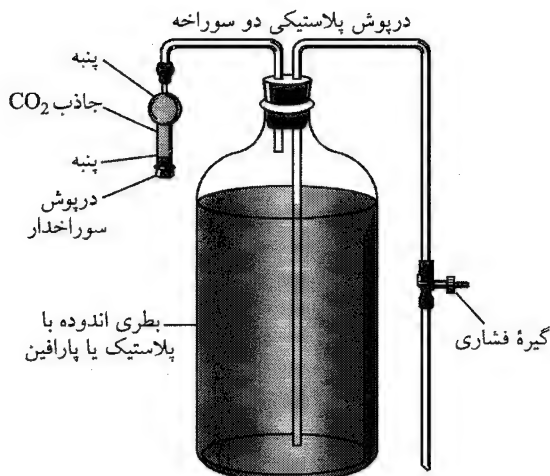
اخطار: محلولهای غلیظ NaOH (و KOH) به شدت خورنده پوست هستند. هنگام ساختن محلولهای استاندارد NaOH، یک ماسک صورت، دستکشهای پلاستیکی و لباس محافظ باید همیشه مورد استفاده قرار گیرند.

آب مورد استفاده برای تهیه محلولهای عاری از کربنات باز نیز باید عاری از کربن دیوکسید باشد. آب مقطر که گاهی با کربن دیوکسید ابر سیر شده است باید برای مدت کوتاهی برای خارج ساختن گاز جوشانده شود. سپس قبل از وارد کردن باز آب را تا دمای اتاق سرد می کنند، زیرا محلول داغ قلیا به سرعت کربن دیوکسید را جذب می کند. آب یون زدوده معمولاً حاوی مقادیر قابل توجهی کربن دیوکسید نیست.

آبی که با اجزای سازنده جو در تعادل است، حاوی تنها حدود $10^{-5} \text{ mol CO}_2/\text{L}$ یا 1.5×10^{-5} است، مقداری که اثر ناچیزی روی قدرت اکثر بازهای استاندارد دارد. به جای جوشاندن محلول، محلولهای ابر سیر شده CO_2 را می توان با حباب دهی هوا از درون آب برای چند ساعت CO_2 زدایی کرد. این فرایند را گاز زدایی می نامند و محلولی تولید می کند که حاوی غلظت تعادلی از CO_2 است.

محلولهای استاندارد بازها مادام که از تماس با جو حفظ شوند، پایداری قابل قبولی دارند. شکل ۱۲-۲ آرایه ای را برای جلوگیری از جذب کربن دیوکسید جو طی ذخیره و هنگام استفاده از واکنشگر نشان می دهد. هوای وارد شده به ظرف از روی یک جاذب جامد برای CO_2 مانند آهک سوددار یا آسکاریت II عبور می کند [۳]. آلوده شدنی که در اثر انتقال از این بطری ذخیره به بورت روی می دهد معمولاً ناچیز است.

یک بطری با درپوش محکم پلی اتیلنی معمولاً برای محافظت کوتاه مدت در مقابل جذب کربن دیوکسید جو کافی است. قبل از بستن درپوش، بطری را برای به حداقل رساندن فضای هوای درونی فشار می دهند. همچنین باید دقت شود که بطری بجز طی مدت کوتاهی که محتوای بطری به بورت منتقل می شود، بسته نگه داشته شود. محلولهای سدیم هیدروکسید



شکل ۱۲-۲. آرایش برای ذخیره محلول باز استاندارد

باعث می شوند که در نهایت بطری پلی اتیلنی شکسته شود. اگر باز در بطری شیشه‌ای نگهداری شود، غلظت محلول سدیم هیدروکسید به کندی کاهش می یابد (۱۰ تا ۳۰٪ در هفته). اتلاف در قدرت در اثر واکنش باز با شیشه است که سدیم سیلیکاتها را تشکیل می دهد. بدین دلیل، محلولهای استاندارد باز را نباید برای مدتی طولانی (بیشتر از یک یا دو هفته) در ظروف شیشه‌ای نگهداشت. مضافاً، بازها را نباید در ظروف با درپوش شیشه‌ای نگه داشت، زیرا واکنش بین باز و درپوش ممکن است بعد از مدت کوتاهی باعث «یخ زدن» درپوش شود. در نهایت، برای جلوگیری از این نوع یخ زدن، بورت با شیر شیشه‌ای را بعد از استفاده از محلول استاندارد باز، باید بلافاصله خالی و با آب کاملاً آبکشی کرد. این مشکل با بورتهای مجهز به شیر تفلونی پیش نمی آید.

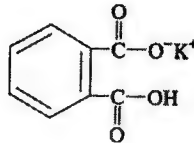
۱۲ الف - ۴. استاندارد کردن بازها

چند استاندارد اولیه عالی برای استاندارد کردن بازها موجود است. اکثراً اسیدهای آلی ضعیف اند که به یک شناساگر با گستره تغییر رنگ بازی نیاز دارند.

پتاسیم هیدروژن فتالات، $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

پتاسیم هیدروژن فتالات یک استاندارد اولیه ایده آل است. این جسم یک جامد بلوری نانمگیر است و جرم بالایی دارد (204.2 g/mol). برای اکثر اهداف، نمک با خلوص تجزیه‌ای تجارتی را

می توان بدون خالص سازی بیشتر به کار برد. برای کارهای خیلی دقیق، پتاسیم هیدروژن فتالات با خلوص تأییدشده از مؤسسه ملی استانداردها و تکنولوژی موجود است.



پتاسیم هیدروژن فتالات

استانداردهای اولیه دیگر برای بازها

بنزوئیک اسید را می توان با خلوص استاندارد اولیه به دست آورد و برای استاندارد کردن بازها به کار برد. از آنجا که انحلال پذیری آن در آب محدود است، این واکنشگر معمولاً قبل از رقیق کردن با آب و تیتراسیون، در اتانول حل می شود. یک محلول شاهد همیشه باید در این استاندارد کردن تیتراژ شود، زیرا الکل تجارتی گاهی کمی اسیدی است.

پتاسیم هیدروژن یدات $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ، یک استاندارد اولیه عالی با جرم مولکولی بالا به ازای یک مول پروتون است. این جسم همچنین اسیدی قوی است که می تواند با استفاده از عملاً هر شناساگری با گستره تغییر رنگ بین pH از ۴ تا ۱۰ تیتراژ شود.

$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ برعکس تمام استانداردهای اولیه دیگر برای بازها، این مزیت را دارد که اسیدی قوی است و لذا انتخاب شناساگر را آسان می سازد.

۱۲ ب. کاربردهای نوعی تیتراسیونهای خنثی شدن

تیتراسیونهای خنثی شدن برای تعیین گونه های معدنی، آلی و زیست شناختی متعددی که خواص ذاتی اسیدی یا بازی دارند به کار رفته اند. ولی کاربردهای شامل تبدیل یک آنالیت به یک اسید یا باز با عمل شیمیایی مناسب و سپس تیتراسیون با یک باز یا اسید قوی نیز به همین اندازه مهم اند.

تیتراسیونهای خنثی سازی هنوز متداولترین روشهای تجزیه ای هستند.

دو نوع عمده نقطه پایانی کاربرد گسترده ای در تیتراسیونهای خنثی شدن پیدا کرده است. نوع اول نقطه پایانی دیداری است که براساس شناساگرهایی مانند آنچه که در بخش ۱۰ الف تشریح

شد، استوار است. نوع دوم، نقطه پایانی پتانسیل سنجی است که در آن پتانسیل سیستم الکترود کالومل / شیشه با یک وسیله اندازه گیری ولتاژ تعیین می شود. پتانسیل اندازه گیری شده مستقیماً متناسب با pH است. نقاط پایانی پتانسیل سنجی در بخش ۱۸ تشریح می شوند.

۱۲- ۱. تجزیه عنصری

چند عنصر که در سیستمهای شیمی و زیست شناختی مهم اند به سهولت با روشهایی که شامل یک تیتراسیون باز / اسید به عنوان مرحله پایانی است، تعیین می شوند. به طور کلی، نافلزات بدین طریق تجزیه می شوند و عبارت اند از کربن، نیتروژن، کلر، برم، فلوئور و همچنین چند گونه کمتر متداول.

نیتروژن

نیتروژن در تعداد زیادی از اجسام جالب توجه پژوهش، صنعت و کشاورزی یافت می شود. مثالهای نوعی عبارت اند از آمینو اسیدها، پروتئینها، داروهای سنتزی، کودها، مواد منفجره، خاکها، مخازن آب آشامیدنی و رنگینه ها. لذا، روشهای تجزیه برای تعیین نیتروژن به ویژه در اجسام آلی، اهمیت زیادی دارد.

متداولترین روش برای تعیین نیتروژن آلی روش کلدال است که مبتنی بر واکنش خنثی شدن است. روش سراسر است، به دستگاه خاصی نیاز ندارد و به راحتی در تجزیه های روزمره تعداد زیادی از نمونه ها به کار می رود. یکی از روشهای تعدیل شده کلدال، روشی استاندارد برای تعیین میزان پروتئین غلات، گوشت و سایر مواد زیست شناختی است. از آنجا که اکثر پروتئینها تقریباً درصد یکسانی از نیتروژن دارند، از ضرب کردن این درصد در ضریب مناسبی (۲۵٫۶ برای گوشت، ۳۸٫۶ برای محصولات لبنی و ۵۷٫۰ برای غلات)، درصد پروتئین در نمونه به دست می آید.

در روش کلدال، نمونه در سولفوریک اسید غلیظ و داغ تجزیه می شود تا نیتروژن پیوندشده به یون آمونیوم تبدیل گردد. سپس محلول حاصل سرد، رقیق و بازی می شود. آمونیاک آزاد شده تقطیر و در یک محلول اسیدی جمع آوری و با تیتراسیون خنثی شدن تعیین می شود.

صددها هزار تعیین نیتروژن کلدال هر سال انجام می شود تا عمدتاً معیاری از میزان پروتئین گوشت، غلات و خوراک حیوانات به دست آید.

مرحله بحرانی در روش کلدال تجزیه با سولفوریک اسید است که کربن و هیدروژن نمونه را به کربن دیوکسید و آب اکسید می کند. ولی، سرنوشت نیتروژن به حالت ترکیب آن در نمونه اولیه



روش کلدال توسط شیمیدان دانمارکی در سال ۱۸۸۳ ابداع شد [۴].

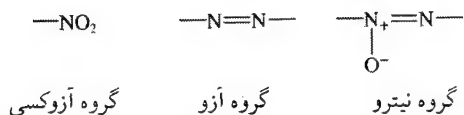
نکته ۱۲-۱

سایر روشها برای تعیین نیتروژن آلی

دو روش دیگر علاوه بر روش کلدال برای تعیین میزان نیتروژن مواد آلی به کار می رود. در روش دوماس، نمونه با گرد مس (II) اکسید مخلوط و در لوله احتراق مشتعل می شود تا کربن دیوکسید، آب، نیتروژن و مقدار کمی از اکسیدهای نیتروژن به دست دهد. جریانی از کربن دیوکسید این محصولات را از درون بسته ای از مس داغ حمل می کند که هر اکسیدی از نیتروژن را به حالت عنصری می کاهد. سپس مخلوط از درون یک بورت گازی که با پتاسیم هیدروکسید غلیظ پر شده است، عبور می کند. نیتروژن تنها جزء سازنده ای است که توسط باز جذب نمی شود و حجم آن مستقیماً اندازه گیری می شود. جدیدترین روش برای تعیین نیتروژن آلی شامل سوختن نمونه در 1100°C برای چند دقیقه است تا نیتروژن به نیتریک اکسید، NO، تبدیل شود. سپس اوزون به درون مخلوط گازی وارد می شود تا نیتریک اکسید را به نیتروژن دیوکسید تبدیل کند. این واکنش تابش مرئی تولید می کند (نورتابی شیمیایی) که شدت آن متناسب با میزان نیتروژن در نمونه است. دستگاهی برای این روش از منابع تجارتي در دسترس است.

وابسته است. نیتروژن آمین و آمید به طور کمی به یون آمونیوم تبدیل می شود. برعکس، گروههای نیترو، آزو، آزوکسی احتمالاً نیتروژن عنصری یا اکسیدهای مختلف نیتروژن را به دست می دهند که تمام آنها از محیط اسیدی داغ تلف می شوند. از این اتلاف می توان با مورد عمل قراردادن قبلی نمونه با یک عامل کاهنده برای تشکیل محصولاتی که به صورت نیتروژن آمین یا آمید رفتار می کنند جلوگیری کرد. در یک شیوه پیش کاهش، سالیسیلیک اسید و سدیم تیوسولفات به محلول غلیظ سولفوریک اسید حاوی نمونه اضافه می شود. بعد از مدتی کوتاه، عمل هضم به طریق معمول انجام می شود.

برخی از ترکیبات ناجورحلقه آروماتیک مانند پیریدین و مشتقات آن به ویژه در برابر تجزیه با سولفوریک اسید مقاوم اند. در نتیجه، چنانچه احتیاطهای لازم به عمل نیاید، این گونه ترکیبات نتایج پایینی به دست خواهند داد.



مثال ۳-۱۲

نمونه ۷۱۲۱ گرمی از آرد گندم با روش کلدال تجزیه شد. آمونیاک تشکیل شده با افزایش باز غلیظ بعد از هضم با H_2SO_4 به درون ۲۵۰۰ mL از ۰.۴۹۷۷ M HCl ، ۰.۴۹۷۷ M، تقطیر شد. سپس HCl اضافی با ۳۹۷ mL از ۰.۴۰۱۲ M NaOH معکوس شد. درصد پروتئین در آرد را محاسبه کنید.

$$\text{HCl} = \frac{2500 \text{ mL HCl} \times 0.4977 \text{ mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = 1244.3$$

$$\text{NaOH} = \frac{397 \text{ mL NaOH} \times 0.4012 \text{ mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} = 159.3$$

$$\text{N} = 1244.3 - 159.3 = 1085.0$$

$$\text{درصد N} = \frac{1085.0 \text{ mmol N} \times 0.014007 \text{ g N/mmol N}}{\text{نمونه ۷۱۲۱ g}} \times 100\%$$

$$= 21.341\%$$

$$\text{درصد پروتئین} = 21.341\% \text{ N} \times \frac{5.7\% \text{ پروتئین}}{\% \text{ N}} = 12.16\%$$

گوگرد

گوگرد موجود در مواد آلی و زیست‌شناختی به راحتی با سوزاندن نمونه در جریانی از اکسیژن تعیین می‌شود. گوگرد دیوکسید (و همچنین گوگرد تریوکسید) تشکیل شده طی اکسایش، با تقطیر به درون محلول رقیقی از هیدروژن پروکسید جمع‌آوری می‌شود:



سپس سولفوریک اسید با باز استاندارد تیترو می‌شود.

گوگرد دیوکسید موجود در جو اغلب با کشیدن نمونه‌ای به درون محلول هیدروژن پروکسید و سپس تیتراسیون سولفوریک اسید حاصل تعیین می‌شود.

سایر عناصر

سایر عناصری را که می‌توان با روشهای خنثی‌شدن تعیین کرد در جدول ۱-۱۲ آمده است.

۱۲-۲. تعیین اجسام معدنی

گونه‌های معدنی زیادی را می‌توان توسط تیتراسیون با اسیدها یا بازهای قوی تعیین کرد. چند مثال در زیر آمده است.

جدول ۱-۱۲ تجزیهٔ عنصری مبتنی بر تیتراسیونهای خنثی‌شدن

عنصر	تبدیل شدن به	محصولات جذبی یا رسوبی	تیتراسیون
N	NH_3	$\text{NH}_3(g) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	HCl اضافی با NaOH
S	SO_2	$\text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	NaOH
C	CO_2	$\text{CO}_2(g) + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaCO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}$	Ba(OH) ₂ اضافی با HCl
Cl(Br)	HCl	$\text{HCl}(g) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	NaOH
F	SiF_4	$\text{SiF}_4(g) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$	NaOH
P	H_3PO_4	$12\text{H}_2\text{MoO}_4 + 3\text{NH}_4^+ + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3(s) + 12\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3(s) + 26\text{OH}^- \rightarrow$ $\text{HPO}_4^{2-} + 12\text{MoO}_4^{2-} + 14\text{H}_2\text{O} + 3\text{NH}_3(g)$	NaOH اضافی با HCl

نمکهای آمونیوم

نمکهای آمونیوم به سهولت با تبدیل آنها به آمونیاک با باز قوی و سپس با تقطیر تعیین می‌شوند. آمونیاک جمع‌آوری و مانند روش کلدال تیتروم می‌شود.

نیتراهای و نیتريتها

روشی را که هم اکنون برای نمکهای آمونیوم تشریح شد، می‌توان برای تعیین نیتراهای و نیتريت معدنی گسترش داد. ابتدا این یونها با آلایژ دوارد (۵۰٪ Cu، ۴۵٪ Al، ۵٪ Zn) کاهیده می‌شوند. دانه‌های آلایژ را به داخل یک محلول به شدت قلیایی از نمونه در بالن کلدال وارد می‌کنند. بعد از کامل شدن واکنش، آمونیاک را تقطیر می‌کنند. آلایژ آرند (۶۰٪ Cu، ۴۰٪ Mg) نیز به عنوان عامل کاهنده به کار رفته است.

مخلوطهای کربنات و کربنات

تعیین کیفی و کمی اجزای تشکیل‌دهنده یک محلول حاوی سدیم کربنات، سدیم هیدروژن کربنات و سدیم هیدروکسید به طور انفرادی یا مختلط، مثالهای جالبی از به کارگیری تیتراسیونهای خنثی‌شدن برای تجزیه مخلوطها در اختیار می‌گذارد. بیش از دو جزء از این سه جزء نمی‌تواند به مقدار قابل توجهی در محلول وجود داشته باشد، زیرا واکنش جزء سوم را حذف می‌کند. لذا مخلوط کردن سدیم هیدروکسید با سدیم هیدروژن کربنات به تشکیل سدیم کربنات منجر می‌شود تا اینکه یکی از دو (یا هر دو) واکنش‌دهنده اولیه تمام شود. اگر سدیم هیدروکسید مصرف شود، محلول حاوی سدیم کربنات و سدیم هیدروژن کربنات خواهد بود؛ در صورتی که سدیم هیدروژن کربنات تمام شود، سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید باقی خواهد ماند؛ در صورتی که مقادیری هم مولار از سدیم هیدروژن کربنات و سدیم هیدروکسید مخلوط شوند، گونه حل‌شده عمده سدیم کربنات خواهد بود.

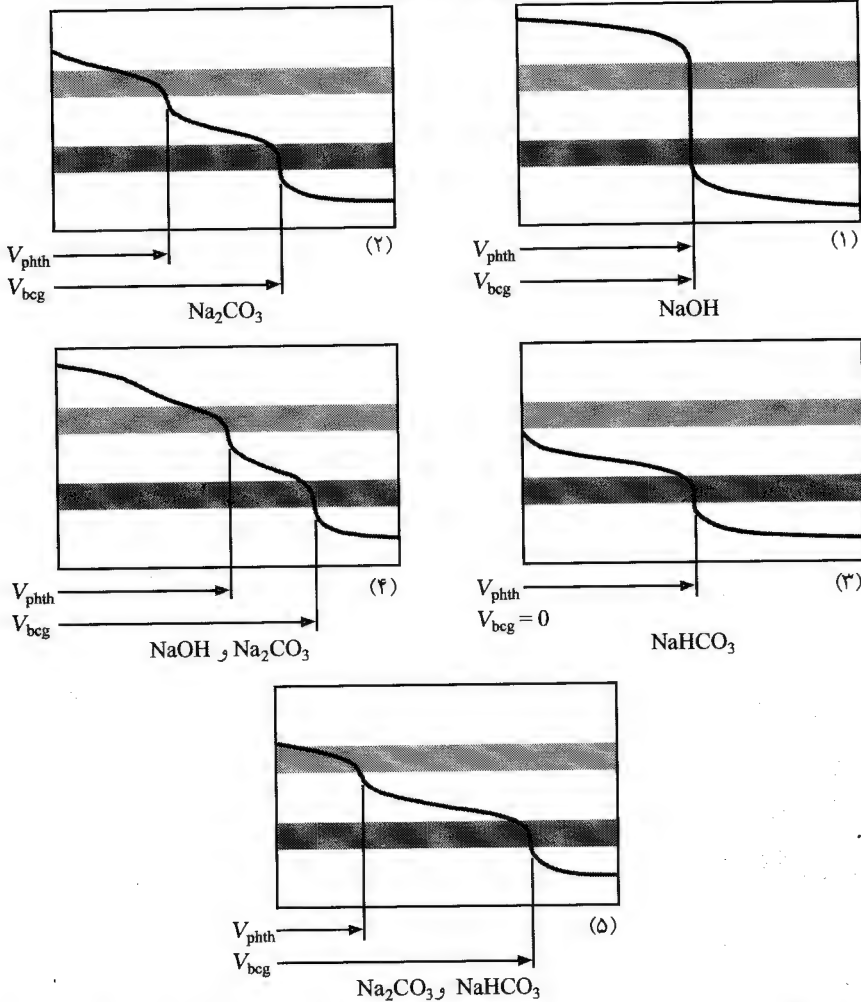
تجزیه چنین مخلوطهایی به دو تیتراسیون نیاز دارد، یکی با یک شناساگر با گستره قلیایی مانند فنول‌فتالئین و دیگری با یک شناساگر با گستره اسیدی مانند سبز برموکروزول. سپس ترکیب محلول را می‌توان از حجمهای نسبی اسید مورد نیاز برای تیتراسیون حجمهای مساوی از نمونه به دست آورد (جدول ۲-۱۲ و شکل ۱۲-۳). پس از اینکه ترکیب محلول مشخص شد، داده‌های حجمی را می‌توان برای تعیین غلظت هر جزء سازنده در نمونه به کار برد.

مثال ۴-۱۲

محلولی حاوی NaOH ، Na_2CO_3 ، NaHCO_3 به تنهایی یا به صورت مخلوطی مجاز است. تیتراسیون mL ۵۰۰ از نمونه تا نقطه پایانی فنول‌فتالئین به mL ۲۲۱ از ۰.۱۰۰ M HCl نیاز

گستره تغییر رنگ فنول فتالین

گستره تغییر رنگ سبز برموکروزول



شکل ۳-۱۲. منحنیهای تیتراسیون و گستره تغییر رنگ شناساگرها برای تجزیه مخلوطهای حاوی یونهای هیدروکسید، کربنات و هیدروژن کربنات

دارد. تیتراسیون 50.0 mL دیگر تا نقطه پایانی سبز برموکروزول، 48.4 mL از همان اسید را مصرف می‌کند. ترکیب محلول را مشخص سازید و غلظت مولار حل‌شده‌ها را در محلول اولیه محاسبه کنید.

جدول ۲-۱۲ روابط حجمی در تجزیه مخلوط های حاوی یون های هیدروکسید، کربنات و هیدروژن کربنات

رابطه بین V_{bcg} و V_{phth} در تیتراسیون حجم یکسانی از نمونه *	جزء (اجزای) سازنده نمونه
$V_{phth} = V_{bcg}$	NaOH
$V_{phth} = \frac{1}{2} V_{bcg}$	Na_2CO_3
$V_{phth} = 0$; $V_{bcg} > 0$	$NaHCO_3$
$V_{phth} > \frac{1}{2} V_{bcg}$	Na_2CO_3 , NaOH
$V_{phth} < \frac{1}{2} V_{bcg}$	Na_2CO_3 , $NaHCO_3$

* حجم اسید مورد نیاز برای نقطه پایانی فنول فتالین V_{phth} ؛ حجم اسید مورد نیاز برای نقطه پایانی سبز برموکروزول V_{bcg}

در صورتی که محلول حاوی تنها NaOH باشد، حجم اسید مورد نیاز بدون توجه به شناساگر (شکل ۳-۱۲ الف) یکسان خواهد بود. به همین نحو، می توان حضور Na_2CO_3 تنها را متتفی دانست، زیرا تیتراسیون این ترکیب تا نقطه پایانی سبز برموکروزول درست دو برابر حجم اسید مورد نیاز برای رسیدن به نقطه پایانی فنول فتالین مصرف خواهد کرد (شکل ۳-۱۲ ب). مع ذلک، در حقیقت تیتراسیون دوم به 48.4 mL نیاز دارد. از آنجا که کمتر از نصف این مقدار در تیتراسیون اول مصرف شده است، محلول باید حاوی مقداری $NaHCO_3$ علاوه بر Na_2CO_3 باشد (شکل ۳-۱۲ را ببینید). حال غلظت دو جزء سازنده را محاسبه می کنیم. هنگامی که به نقطه پایانی فنول فتالین می رسم، CO_3^{2-} موجود اولیه به HCO_3^- تبدیل می شود. لذا،

$$Na_2CO_3 \text{ مقدار} = 22.1 \text{ mL} \times 0.100 \text{ mmol/mL} = 2.21 \text{ mmol}$$

تیتراسیون از نقطه پایانی فنول فتالین تا نقطه پایانی سبز برموکروزول ($26.3 \text{ mL} = 48.4 - 22.1$) شامل هم هیدروژن کربنات موجود اولیه و هم هیدروژن کربناتی است که با تیتراسیون کربنات تشکیل شده است. لذا،

$$NaHCO_3 \text{ مقدار} + Na_2CO_3 \text{ مولی} = 26.3 \times 0.100 = 2.63 \text{ mmol}$$

از این رو،

$$NaHCO_3 \text{ مقدار} = 2.63 - 2.21 = 0.42 \text{ mmol}$$

غلظت مولار به سهولت از این داده ها به دست می آید:

$$c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{2.21 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.0442 \text{ M}$$

$$c_{\text{NaHCO}_3} = \frac{0.42 \text{ mmol}}{50.0 \text{ mL}} = 0.0084 \text{ M}$$

روش تشریح شده در مثال ۱۲-۴ کاملاً رضایت بخش نیست، زیرا تغییر pH مربوط به نقطه هم‌ارزی هیدروژن کربنات کافی نیست تا تغییر رنگ تیزی با یک شناساگر شیمیایی به دست دهد. در نتیجه خطای نسبی ۱٪ یا بیشتر را باید انتظار داشت.

۱۲. سؤالات و مسائل

۱۲-۱. نقطه جوش HCl و CO₂ تقریباً یکی است (۸۵° C و ۷۸° C-). توضیح دهید که چرا می‌توان CO₂ را با جوشاندن مختصر از محلول آبی خارج ساخت، در حالی که اساساً هیچ HCl حتی بعد از جوشاندن مختصر از محلول آبی خارج ساخت، در حالی که اساساً هیچ HCl حتی بعد از جوشاندن برای ۱ ساعت یا بیشتر تلف نمی‌شود.

۱۲-۲. چرا HNO₃ به ندرت برای تهیه محلولهای استاندارد اسید به کار می‌رود؟

۱۲-۳. توضیح دهید چرا Na₂CO₃ با خلوص استاندارد اولیه را می‌توان از NaHCO₃ استاندارد اولیه تهیه کرد.

۱۲-۴. چرا از نظر عملی مهم است محلول را نزدیک به نقطه هم‌ارزی استاندارد کردن Na₂CO₃ با اسید بجوشانیم؟

۱۲-۵. به اختصار توضیح دهید چرا در تیتراسیون محلول NaOH ۰.۰۱۰ M NaOH ۰.۰۱۰ M KH(IO₃)₂ به عنوان استاندارد اولیه نسبت به بنزوئیک اسید ترجیح داده می‌شود.

۱۲-۶. به اختصار موردی را شرح دهید که در آن مولاریته محلول سدیم هیدروکسید ظاهراً تحت تأثیر جذب کربن دیوکسید قرار نمی‌گیرد.

۱۲-۷. در صورتی که احتیاطهای لازم به عمل نیاید، چه نوع از ترکیبات آلی حاوی نیتروژن با روش کلدال به نتایج پایینی متجر خواهد شد؟

۱۲-۸. چگونه ۲۰۰ L از محلولهای زیر را تهیه می‌کنید؟

(الف) ۱۵ M KOH از جامد؟

(ب) ۰.۱۵ M Ba(OH)₂ · ۸H₂O از جامد؟

(ج) ۰.۲۰۰ M HCl از واکنشگری که چگالی آن ۱.۰۵۷۹ g/mL و ۱۱.۵٪ HCl است؟

(w/w) است؟

۹-۱۲. چگونه ۵۰۰ mL از محلولهای زیر را تهیه می‌کنید.

(الف) H_2SO_4 ۲۵۰ M از واکنشگری که چگالی آن 1.839 g/mL و H_2SO_4 ۲۱۸٪ (w/w) است؟

(ب) $NaOH$ ۳۰ M از جامد؟

(ج) Na_2CO_3 ۸۰۰۰ M از جامد خالص؟

*۱۰-۱۲. استاندارد کردن محلولی از سدیم هیدروکسید در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) به نتایج زیر منجر شد.

جرم KHP، g	۰.۷۹۸۷	۰.۸۳۶۵	۰.۸۱۰۴	۰.۸۰۳۹
حجم $NaOH$ ، mL	۳۸.۲۹	۳۹.۹۶	۳۸.۵۱	۳۸.۲۹

محاسبه کنید:

(الف) مولاریته متوسط باز را

(ب) انحراف استاندارد و ضریب تغییر داده‌ها را

*۱۱-۱۲. مولاریته پرکلریک اسید با تیتراسیون در برابر سدیم کربنات استاندارد اولیه (محصول: CO_2) به دست آمد؛ داده‌های زیر حاصل شد.

جرم Na_2CO_3 ، g	۰.۲۰۶۸	۰.۱۹۹۷	۰.۲۲۴۵	۰.۲۱۳۷
حجم $HClO_4$ ، mL	۳۶.۳۱	۳۵.۱۱	۳۹.۰۰	۳۷.۵۴

(الف) مولاریته متوسط اسید را محاسبه کنید.

(ب) انحراف استاندارد و ضریب تغییر داده‌ها را محاسبه کنید.

(ج) آیا توجیه آماری برای حذف نتیجه دور افتاده وجود دارد؟

*۱۲-۱۲. در صورتی که ۱۰۰۰ L از $NaOH$ ۱۵۰۰ M بعد از استاندارد کردن از هوا

محافظت نشود و ۱۱۲ میلی مول CO_2 جذب کند، مولاریته جدید آن هنگام

استاندارد کردن در برابر محلول استاندارد HCl با استفاده از شناساگرهای زیر چه

خواهد بود

(الف) فنول فتالین

(ب) سبز برموکروزول

*۱۳-۱۲. محلولی از $NaOH$ بلافاصله بعد از استاندارد کردن، 0.1019 M بود. دقیقاً

۵۰۰ mL واکنشگر برای چند روز در معرض هوا قرار گرفت و 0.652 g از CO_2

جذب کرد. خطای نسبی کربنات را در تعیین استیک اسید با این محلول در تیتراسیون

با شناساگر فنول فتالین محاسبه کنید.

*۱۴-۱۲. غلظت مولار محلول HCl رقیق را در موارد زیر محاسبه کنید:

(الف) ۵۰۰ mL آن 0.10 g از $AgCl$ به دست دهد.

(ب) تیتراسیون mL ۲۵۰۰ از Ba(OH)_2 ۰.۴۰۱۰ M به mL ۱۹۹۲ از اسید نیاز داشته باشد.

(ج) تیتراسیون g ۲۶۹۴ از Na_2CO_3 استاندارد اولیه به mL ۳۸۷۷ از اسید (محصول: CO_2 و H_2O) نیاز داشته باشد.

۱۵-۱۲. مولاریته محلول Ba(OH)_2 رقیق را در موارد زیر محاسبه کنید.

(الف) mL ۵۰۰ آن g ۱۶۸۴ از BaSO_4 تولید کند.

(ب) تیتراسیون g ۴۸۱۵ از پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد اولیه (KHP) به mL ۲۹۴۱ باز نیاز داشته باشد.

(ج) افزایش mL ۵۰۰ باز به g ۳۶۱۴ از بنزویک اسید، برای تیتراسیون معکوس با HCl ۰.۵۳۱۷ M نیاز داشته باشد.

۱۶-۱۲. در صورتی که قرار باشد بین ۳۵ و mL ۴۵ از تیتراژ مصرف شود، گستره‌ای از جرم نمونه‌هایی را که برای استاندارد اولیه نشان داده شده‌اند، پیشنهاد کنید.

* (الف) HClO_4 ۰.۱۵۰ M تیتراژ شده در برابر Na_2CO_3 (محصول CO_2)

(ب) HCl ۰.۰۷۵ M تیتراژ شده در برابر $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



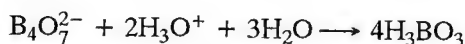
(ج) NaOH ۰.۲۰ M تیتراژ شده در برابر بنزویک اسید

(د) Ba(OH)_2 ۰.۳۰ M تیتراژ شده در برابر $\text{KH(IO}_3)_2$

(ه) HClO_4 ۰.۴۰ M تیتراژ شده در برابر TRIS

(و) H_2SO_4 ۰.۰۸۰ M تیتراژ شده در برابر $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

واکنش:



* ۱۷-۱۲. انحراف استاندارد نسبی در مولاریته محاسبه شده HCl ۰.۴۰۰ M را در مواردی

محاسبه کنید که این اسید در برابر جرمهای به دست آمده در مثال ۱۲-۱ برای (الف)

TRIS، (ب) Na_2CO_3 ، و (ج) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ استاندارد شود. فرض کنید که

انحراف استاندارد مطلق در اندازه‌گیری جرم g ۰.۰۰۱ است و این اندازه‌گیری دقت

مولاریته محاسبه شده را محدود می‌کند.

۱۸-۱۲. (الف) جرمهای پتاسیم هیدروژن فتالات (g/mol ۲۰۴.۲۲) پتاسیم هیدروژن یدات

(g/mol ۳۸۹.۹۱) و بنزویک اسید (g/mol ۱۲۲.۱۲) مورد نیاز برای استاندارد کردن

۳۰۰ mL از ۰.۴۰۰ M NaOH را مقایسه کنید. (ب) در صورتی که انحراف استاندارد در اندازه‌گیری جرم در (الف) برابر ۰.۰۲ g باشد و این عدم قطعیت دقت محاسبه را محدود کند، انحراف استاندارد نسبی در مولاریته باز چیست؟

*۱۹-۱۲. یک نمونه ۵۰.۰۰ میلی‌لیتری از شراب سفید برای رسیدن به نقطه پایانی فنول‌فتالئین، به ۲۱.۴۸ mL از ۰.۳۷۷۶ M NaOH نیاز دارد. قدرت اسیدی شراب را برحسب گرمهای تارتریک اسید ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$; ۱۵۰.۰۹ g/mol) در ۱۰۰ mL محاسبه کنید (فرض کنید که دو هیدروژن اسید تیترومی شوند).

۲۰-۱۲. ۲۵۰ mL از سرکه در یک بالن حجم‌سنجی تا ۲۵۰ mL رقیق شد. تیتراسیون ۵۰.۰ mL از محلول رقیق به طور متوسط به ۳۴.۸۸ mL از ۰.۹۶۰۰ M NaOH نیاز داشت قدرت اسیدی سرکه را برحسب درصد (w/v) استیک اسید بیان کنید.

*۲۱-۱۲. تیتراسیون نمونه ۰.۷۴۳۹ گرمی از $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ناخالص به ۳۱.۶۴ mL از ۰.۱۰۸۱ M HCl نیاز داشت (۱۲-۱۶ و را برای واکنش ببینید). نتایج این تجزیه را برحسب درصد مواد زیر بیان کنید:

(الف) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

(ب) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(ج) B_2O_3

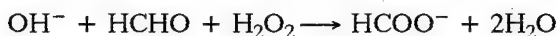
(د) B

۲۲-۱۲. در یک نمونه ۰.۳۳۴ گرمی از جیوه (II) اکسید ناخالص در اضافی نامعلومی از پتاسیم یدید حل شد. واکنش:



در صورتی که تیتراسیون هیدروکسید آزادشده به ۴۲.۵۹ mL از ۰.۱۱۷۸ M HCl نیاز داشته باشد، درصد HgO در نمونه را محاسبه کنید.

*۲۳-۱۲. میزان فرمالدهید یک داروی حشره‌کش با وزن‌کردن ۳.۱۲۴ g از نمونه مایع به درون یک بالن حاوی ۵۰.۰ mL از ۰.۹۹۶ M NaOH و ۵۰ mL از ۳٪ H_2O_2 ، تعیین شد. واکنش زیر در اثر گرم‌کردن انجام می‌شود:



بعد از سردکردن، باز اضافی با ۲۳.۳ mL از ۰.۵۲۵۰ M H_2SO_4 تیترو شد. درصد HCHO (۳۰.۰۲۶ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

۲۴-۱۲. بنزوئیک اسید استخراج شده از ۱۰۶.۳ g از سس گوجه‌فرنگی در تیتراسیون با

NaOH ۰.۵۱۴ M به ۱۴.۷۶ mL نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد سدیم بنزوات (۱۴۴.۱۰ g/mol) بیان کنید.

*۲۵-۱۲. ماده مؤثر در آنتابیوز، داروی مورد استفاده برای معالجه میخوارگی مزمن، تتراتیل تیورام دی سولفید،



(۲۹۶.۵۴ g/mol) است. گوگرد در نمونه ۰.۴۳۲۹ گرمی داروی آنتابیوز به SO_2 اکسید و سپس توسط H_2O_2 جذب شد تا H_2SO_4 به دست دهد. اسید با ۲۲.۱۳ mL از باز ۰.۳۷۳۶ M مورد عمل قرار گرفت. درصد ماده مؤثر در دارو را محاسبه کنید.

*۲۶-۱۲. نمونه ۰.۲۵۰۰ میلی لیتری از محلول تمیزکننده خانگی در یک بالن حجمسنجی تا ۲۵۰ mL رقیق شد. یک حجم ۰.۵۰۰ میلی لیتری از این محلول برای رسیدن به نقطه پایانی سبز برموکروزل، به ۴۰.۳۸ mL از ۰.۲۵۰۶ M HCl نیاز داشت. درصد NH_3 (w/v) در نمونه را محاسبه کنید. (فرض کنید که خلصت قلیایی از آمونیاک حاصل می شود).

*۲۷-۱۲. نمونه ۰.۱۴۰۱ گرمی از کربنات خالص سازی شده در ۵۰.۰۰ mL از HCl ۰.۱۴۰ M حل و برای حذف CO_2 جوشانده شد. تیتراسیون معکوس HCl اضافی به ۲۴.۲۱ mL از ۰.۹۸۰۲ M NaOH نیاز داشت. کربنات را شناسایی کنید.

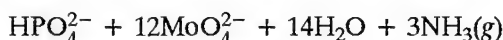
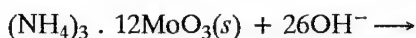
*۲۸-۱۲. تیتراسیون محلول رقیقی از یک اسید ضعیف مجهول برای رسیدن به نقطه پایانی فنولفتالین به ۲۸.۶۲ mL از ۰.۰۸۴ M NaOH نیاز داشت. محلول تیترا شده تا خشک شدن تبخیر شد. در صورتی که وزن نمک سدیم ۰.۲۱۱۰ g به دست آمده باشد، جرم مولی اسید را محاسبه کنید. فرض کنید که اسید حاوی یک پروتون تیتروپذیر است.

*۲۹-۱۲. نمونه ۰.۳۰۰ لیتری از هوای شهری از درون یک محلول حاوی ۵۰.۰ mL از $Ba(OH)_2$ ۰.۱۱۶ M عبور داده شد که باعث گردید CO_2 موجود در نمونه به صورت $BaCO_3$ رسوب داده شود. باز اضافی با ۲۳.۶ mL از ۰.۱۰۸ M HCl تا نقطه پایانی فنولفتالین تیتراسیون معکوس شده قسمت در میلیون CO_2 در هوا را (یعنی، هوا ۱۰۰ mL / CO_2 mL) را محاسبه کنید؛ ۱.۹۸ g/L برای چگالی CO_2 به کار برید.

*۳۰-۱۲. هوا با سرعتی برابر ۳۰ L/min از درون یک تله حاوی ۷۵ mL H_2O_2 ، ۱٪ عبور داده شد ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$). بعد از ۱۰ دقیقه، H_2SO_4 با ۱۱.۱ mL

NaOH ۰۰۲۰۴ M در تیتراژ شد. قسمت در میلیون SO_2 (یعنی، هوا را با در نظر گرفتن چگالی SO_2 برابر $1.0 \text{ mL } SO_2 / 1.0 \text{ mL}$ محاسبه کنید.

۳۱-۱۲* هضم نمونه ۱۴۱۷ گرمی یک ترکیب حاوی فسفر در مخلوطی از HNO_3 و H_2SO_4 ، به تشکیل CO_2 و H_2O و H_3PO_4 منجر شد. افزایش آمونیوم مولیدات، جامدی با ترکیب $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (187.63 g/mol) به دست داد. این رسوب صاف، شسته و در 50.0 mL از 0.2000 M NaOH حل شد:



بعد از جوشاندن محلول برای خارج کردن NH_3 ، NaOH اضافی با 14.17 mL از 0.1741 M HCl تا نقطه پایانی فنول فتالین تیتراژ شد. درصد فسفر در نمونه را محاسبه کنید:

۳۲-۱۲* نمونه ۰۸۱۶۰ گرمی حاوی دی-متیل فتالات، $C_6H_4(COOCH_3)_2$ (194.19 g/mol) و گونه واکنش ناپذیر با 50.0 mL از 0.31 M NaOH و بازروانی شد تا گروه استر آبکافت شود (این فرایند را صابونی کردن می نامند).



بعد از اتمام واکنش، NaOH اضافی با 24.27 mL از 0.1644 M HCl تیتراژ شد. درصد دی-متیل فتالات در نمونه را محاسبه کنید.

۳۳-۱۲* نئوهرامین، $C_{16}H_{21}ON_4$ (285.37 g/mol)، یک داروی ضد حساسیت معمولی است. نمونه ۰۸۲۴۷ گرمی حاوی این ترکیب با روش کلدال تجزیه شد. آمونیاک تولید شده در H_3BO_3 جمع آوری گردید؛ $H_2BO_3^-$ با 26.13 mL از 0.1477 M HCl تیتراژ شد. درصد داروی در نمونه را محاسبه کنید.

۳۴-۱۲ شاخص مرگ نشان می دهد که 10 mg از گوانیدین، CH_5N_3 ، را می توان برای هر کیلوگرم وزن در معالجه سستی عضلات به کار برد. نیتروژن موجود در نمونه ۴ قرص به وزن کل 7.50 g ، با هضم کلدال به آمونیاک تبدیل و سپس با تقطیر به درون 100.0 mL از 0.1750 M HCl وارد شد. تجزیه با تیتراژ اسید اضافی با 11.37 mL از 0.080 M NaOH کامل شد. چند عدد از این قرصها برای یک

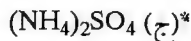
بیمار ۴۸ کیلوگرمی لازم است؟

۳۵-۱۲* نمونه ۰۸۰۴۷ گرمی از ماهی تون کنسرو شده در قوطی با روش کلدال تجزیه شد؛

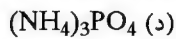
۲۴۶۱ mL از ۰.۱۸۰ M HCl برای تیتراسیون آمونیاک آزاد شده مصرف شد. درصد نیتروژن در نمونه را محاسبه کنید.

۳۶-۱۲. گرمهای پروتئین در قوطی ۰.۵-۶۵۰ حاوی ماهی تون مسئله ۱۲-۳۵ را محاسبه کنید ($1\text{ oz} = 28.3\text{ g}$).

۳۷-۱۲*. نمونه ۵۸۴۳ گرمی از یک ماده غذایی گیاهی برای میزان N آن با روش کلدال تجزیه گردید؛ NH_3 آزاد شده در ۵۰۰ mL از ۰.۵۰۶۲ M HCl جمع آوری شد. تیتراسیون معکوس اسید به ۱۱۸۹ mL از ۰.۹۲۵ M NaOH نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد موارد زیر بیان کنید.



N (الف) *



۳۸-۱۲. نمونه ۹۰۹۲ گرمی از آرد گندم با روش کلدال تجزیه شد. آمونیاک تشکیل شده با تقطیر به درون ۵۰۰ mL از ۰.۵۰۶۳ M HCl وارد گردید؛ تیتراسیون معکوس به ۷۴۶ mL از ۰.۴۹۱۷ M NaOH نیاز داشت. درصد پروتئین در آرد را محاسبه کنید.

۳۹-۱۲*. نمونه ۲۱۹ گرمی NH_4NO_3 ، $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و گونه های واکنش ناپذیر در یک بالن حجم سنجی تا ۲۰۰ mL رقیق شد. ۵۰۰ mL از این محلول با قلیای قوی بازی شد، و آمونیاک آزاد شده به درون ۳۰۰ mL از ۰.۸۴۲۱ M HCl تقطیر گردید. HCl اضافی به ۱۰۱۷ mL از ۰.۸۸۰۲ M NaOH نیاز داشت. یک حجم ۲۵۰۰ میلی لیتری از نمونه بعد از افزایش آلیاژ دوارد قلیایی گردید و NO_3^- به NH_3 کاهیده شد. سپس NH_3 حاصل از هم NH_4^+ و هم NO_3^- به درون ۳۰۰ mL از اسید استاندارد تقطیر و با ۱۴۱۶ mL باز تیتراسیون معکوس شد. درصد $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ و NH_4NO_3 در نمونه را محاسبه کنید.

۴۰-۱۲*. نمونه ۲۱۷ گرمی از KOH تجارتي آلوده با K_2CO_3 در آب حل و محلول حاصل تا ۵۰۰ mL رقیق شد. یک حجم ۵۰۰ میلی لیتری از این محلول با ۴۰۰ mL از ۰.۵۳۰۴ M HCl مورد عمل قرار گرفت و برای حذف CO_2 جوشانده شد. اسید اضافی ۴۷۴ mL از ۰.۴۹۸۳ M NaOH را مصرف کرد (شناساگر فنول فتالئین). مقداری اضافی از BaCl_2 خنثی به ۵۰۰ mL دیگر اضافه گردید و BaCO_3 رسوب داده شد. سپس محلول ۲۸۵۶ mL از اسید تا نقطه پایانی فنول فتالئین تیترا شد. درصد KOH و K_2CO_3 و H_2O در نمونه را با فرض اینکه تنها این ترکیبات حضور دارند، محاسبه کنید.

۴۱-۱۲. نمونه ۵۰۰ گرمی حاوی NaHCO_3 ، Na_2CO_3 و H_2O در آب حل و تا

۲۵۰۰ mL رقیق شد. یک حجم ۲۵۰۰ میلی لیتری با ۵۰۰۰ mL از HCl ۰۱۲۵۵ M جوشانده شد. بعد از سرد کردن، اسید اضافی در محلول، در تیتراسیون تا نقطه پایانی فنول فتالین، به ۲۳۴ mL NaOH ۰۱۰۶۳ M نیاز داشت. ۲۵۰۰ mL دیگر با BaCl_2 اضافی و ۲۵۰۰ mL باز مورد عمل قرار گرفت؛ بعد از رسوب دادن تمام کربناتها، تیتراسیون باز اضافی به ۷۶۳ mL از HCl نیاز داشت. ترکیب درصد مخلوط را محاسبه کنید.

*۱۲-۴۲. حجم HCl ۰۰۶۱۲۲ M مورد نیاز برای تیتراسیون هر یک از موارد زیر را محاسبه کنید.

(الف) ۲۰۰۰ mL از ۰۰۵۵۵۵ M Na_3PO_4 تا نقطه پایانی تیمول فتالین

(ب) ۲۵۰۰ mL از ۰۰۵۵۵۵ M Na_3PO_4 تا نقطه پایانی سبز برموکروزول

(ج) ۴۰۰۰ mL از محلولی که نسبت به ۰۰۲۱۰۲ M Na_3PO_4 و نسبت به

۰۰۱۶۵۵ M Na_2HPO_4 است، تا نقطه پایانی تیمول فتالین

(د) ۲۰۰۰ mL از محلولی که نسبت به ۰۰۲۱۰۲ M Na_3PO_4 و نسبت به

۰۰۱۶۵۵ M NaOH است تا نقطه پایانی تیمول فتالین

۱۲-۴۳. حجم NaOH ۰۰۷۷۳۱ M مورد نیاز برای تیتراسیونهای زیر را محاسبه کنید.

(الف) ۲۵۰۰ mL محلولی که نسبت به ۰۰۳۰۰۰ M HCl و نسبت به H_3PO_4

۰۰۱۰۰۰ M است تا نقطه پایانی سبز برموکروزول

(ب) محلول (الف) تا نقطه پایانی تیمول فتالین

(ج) ۳۰۰۰ mL از ۰۰۶۴۰۷ M NaH_2PO_4 تا نقطه پایانی تیمول فتالین

(د) ۲۵۰۰ mL محلولی که نسبت به ۰۰۲۰۰۰ M H_3PO_4 و نسبت به NaH_2PO_4

۰۰۳۰۰۰ M است تا نقطه پایانی تیمول فتالین

*۱۲-۴۴. مجموعه ای از محلولهای حاوی NaOH، Na_2CO_3 و NaHCO_3 به تنهایی یا در

مخلوط، با ۰۰۱۲۰۲ M HCl تیتراژ شد. حجمهای اسید مورد نیاز برای تیتراسیون

حجمهای ۲۵۰۰ میلی لیتری از هر محلول تا نقطه پایانی (۱) فنول فتالین و (۲) سبز

برموکروزول در جدول زیر آمده است. با استفاده از این اطلاعات، ترکیب محلولها را به دست

آورید. به علاوه، تعداد میلی گرمهای هر حل شده در میلی لیتر محلول را محاسبه کنید.

(۲)	(۱)	
۲۲٫۴۴	۲۲٫۴۲	(الف)
۴۲٫۱۳	۱۵٫۶۷	(ب)
۳۶٫۴۲	۲۹٫۶۴	(ج)
۳۲٫۲۳	۱۶٫۱۲	(د)
۳۳٫۳۳	۰٫۰۰	(ه)

۴۵-۱۲. مجموعه‌ای از محلولهای حاوی NaOH ، Na_3AsO_4 و Na_2HAsO_4 به تنهایی یا در مخلوط، با 0.08601 M HCl تیتیر شد. حجمهای اسید مورد نیاز برای تیتراسیون حجمهای ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از هر محلول تا نقطه پایانی (۱) فنول‌فتالین و (۲) سبز برموکروزول در جدول زیر آمده است. با استفاده از این اطلاعات، ترکیب محلولها را به دست آورید. به علاوه، تعداد میلی‌گرمهای هر حل‌شده در میلی‌لیتر محلول را محاسبه کنید.

(۲)	(۱)	
۱۸٫۱۵	۰٫۰۰	(الف)
۲۸٫۱۵	۲۱٫۰۰	(ب)
۳۹٫۶۱	۱۹٫۸۰	(ج)
۱۸٫۰۳	۱۸٫۰۴	(د)
۳۷٫۳۷	۱۶٫۰۰	(ه)

مراجع

1. D. Rosenthal and P. Zuman, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Eds., Part I, Vol. 2, Chapter 18. New York: Wiley, 1979.
2. *Treatise on Analytical chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Eds., Part I, Vol. 2, Chapters 19A-19E. New York: Wiley, 1979.
3. J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem.*, **1883**, 22, 366.

تیترسنجی رسوبی

تیترسنجی رسوبی که مبتنی بر واکنشهایی است که ترکیبات یونی با انحلالپذیری محدود به دست می‌دهند، یکی از قدیمیترین روشهای تجزیه‌ای است که به اواسط سالهای ۱۸۰۰ برمی‌گردد. معذالک، سرعت کند تشکیل اکثر رسوبات، تعداد عوامل رسوب‌دهنده‌ای را که می‌توانند در تیترسنجی به کار روند، به تعداد انگشت‌شماری محدود می‌کند. در حال حاضر مهمترین و پرکاربردترین عامل رسوب‌دهنده نقره نیترات است که برای تعیین هالوژنها، آنیونهای هالوژن مانند (CNO^- ، CN^- ، SCN^-)، مرکاپتانها، اسیدهای چرب و چند آنیون معدنی دووالانسی به کار می‌رود. روشهای تیترسنجی مبتنی بر نقره نیترات راگاهی روشهای نقره‌سنجی می‌نامند. در این کتاب، بحث تیترسنجی رسوبی خود را به روشهای نقره‌سنجی محدود می‌کنیم.

اصطلاح نقره‌سنجی از نام لاتین آرژانتوم، یعنی نقره مشتق شده است.

۱۳ الف. منحنی تیتراسیون

منحنی تیتراسیون برای واکنشهای رسوبی کاملاً مشابه روشهایی که در بخش ۱۰ ب-۱ برای تیتراسیونهای شامل اسیدها و بازهای قوی بحث شدند، به دست می‌آید. تنها تفاوت این است که به جای ثابت حاصلضرب یونی آب، حاصلضرب انحلالپذیری رسوب به کار می‌رود. مثالی که در زیر می‌آید، نشان می‌دهد که چگونه تابع p برای ناحیه قبل از نقطه هم‌ارزی، نقطه هم‌ارزی و ناحیه بعد از نقطه هم‌ارزی یک تیتراسیون رسوبی نوعی به دست می‌آید. این محاسبات را با محاسبات برای سیستم اسید / باز قوی نشان داده‌شده در مثال ۱۰-۱ مقایسه کنید.

مثال ۱۳-۱

pAg محلول را طی تیتراسیون ۵۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰ M NaCl با ۰.۰۱۰۰۰ M AgNO₃ به از افزایش حجمهای زیر از واکنشگر محاسبه کنید: (الف) ۰.۰۰ mL؛ (ب) ۲۴.۵۰ mL؛ (ج) ۲۵.۵۰ mL؛ (د) ۲۵.۵۰ mL.

(الف) از آنجا که هیچ AgNO₃ ای اضافه نشده است، $[Ag^+] = 0$ و pAg نامعین است.
(ب) چنانچه ۲۴.۵۰ mL اضافه شود، $[Ag^+]$ خیلی کوچک است و نمی تواند از ملاحظات استوکیومتری محاسبه شود، ولی $[Cl^-]$ می تواند مستقیماً به دست آید.

$$[Cl^-] \cong c_{NaCl} \frac{\text{تعداد میلی مول } Cl^- \text{ اولیه} - \text{تعداد میلی مول } AgNO_3}{\text{حجم کل محلول}}$$

$$= \frac{(50.00 \times 0.0500 - 24.50 \times 0.1000)}{50.00 + 24.50} = 6.71 \times 10^{-4}$$

$$[Ag^+] = K_{sp} / (6.71 \times 10^{-4}) = 1.82 \times 10^{-10} / (6.71 \times 10^{-4}) = 2.71 \times 10^{-7}$$

$$pAg = -\log (2.71 \times 10^{-7}) = 6.57$$

(ج) این نقطه هم‌ارزی است که در آن $[Ag^+] = [Cl^-]$ و

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5}$$

$$pAg = -\log (1.35 \times 10^{-5}) = 4.87$$

(د)

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{(25.50 \times 0.1000 - 50.00 \times 0.0500)}{75.50} = 6.62 \times 10^{-4}$$

$$pAg = -\log (6.62 \times 10^{-4}) = 3.18$$

با گرفتن لگاریتم منفی از هر دو طرف رابطه حاصلضرب انحلالپذیری می توان یک رابطه مفید به دست آورد. لذا برای تکرار کنید

$$\begin{aligned} -\log K_{sp} &= -\log [Ag^+] [Cl^-] \\ &= -\log ([Ag^+] - \log [Cl^-]) \end{aligned}$$

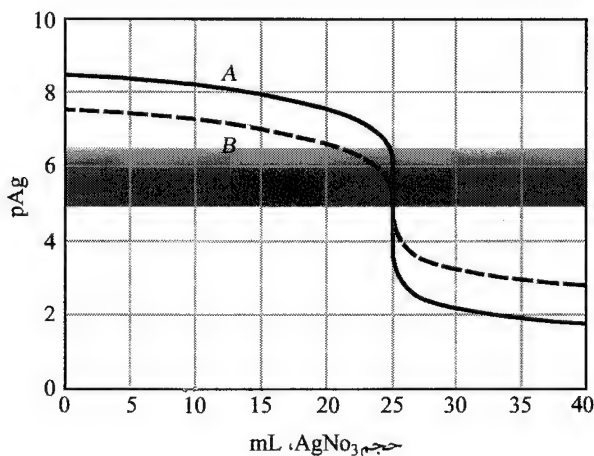
$$pK_{sp} = pAg + pCl$$

این رابطه را با رابطه در مثال ۱۰-۱ مقایسه کنید.

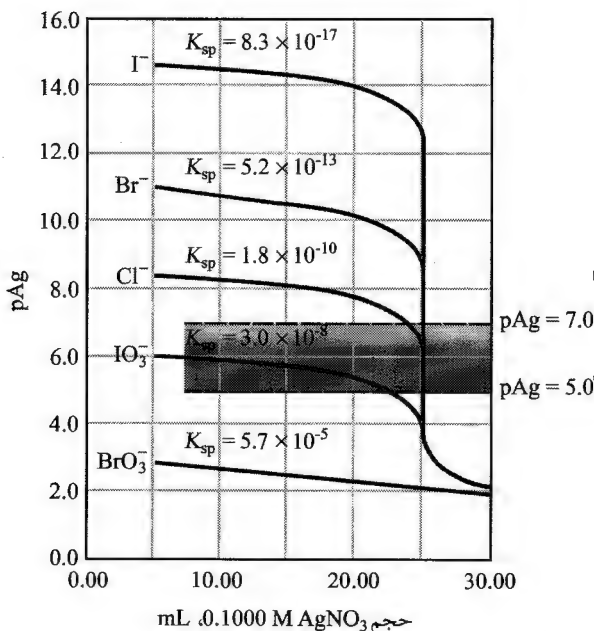
این منحنی تیتراسیون را همچنین می‌توان از رابطه موازنه بار که در نکته ۱۰-۱ نشان داده شده است، به دست آورد.

شکل ۱۳-۱ منحنیهای تیتراسیون کلرید را که با استفاده از روشهای نشان داده شده در مثال ۱۳-۱ به دست آمده‌اند، نشان می‌دهد. به اثر غلظت آنالیت و واکنشگر بر بزرگی تغییر در pAg در ناحیه نقطه هم‌ارزی توجه کنید. اثر در اینجا مشابه اثری است که برای تیتراسیونهای اسید / باز در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است. به‌طوری که در ناحیه سایه‌دار در شکل نشان داده شده است، یک شناساگر با گستره pAg از ۴ تا ۶، نقطه پایانی تیزی در تیتراسیون محلول کلرید $0.05M$ را در اختیار می‌گذارد. در مقابل، برای محلولهای رقیق‌تر، نقطه پایانی در گستره به اندازه کافی بزرگی از حجم واکنشگر کشیده می‌شود که تعیین دقیق نقطه پایانی را غیرممکن می‌سازد. یعنی، تغییر رنگ در حدود 24 mL شروع و در حدود 26 mL کامل می‌شود.

شکل ۱۳-۲ اثر حاصلضرب انحلالپذیری را بر تیزی نقطه پایانی تیتراسیون با $0.01M$ نقره نیترات نشان می‌دهد. واضح است که تغییر در pAg در نقطه هم‌ارزی از با کوچک‌تر شدن حاصلضرب انحلالپذیری - یعنی با کامل‌تر شدن واکنش بین آنالیت و نقره‌نیترات - زیادتر می‌شود. با انتخاب دقیق شناساگر، یعنی شناساگری که در ناحیه pAg از ۴ تا ۶ تغییر رنگ دهد، تیتراسیون یون کلرید با حداقل خطای تیتراسیون ممکن می‌شود. توجه کنید که یونهای تشکیل‌دهنده رسوب با حاصلضرب انحلالپذیری خیلی بزرگتر از حدود 10^{-10} ، نقطه پایانی رضایت‌بخشی به دست نمی‌دهند.



شکل ۱۳-۱. تأثیر غلظت تیتران بر منحنیهای تیتراسیون: $0.05M$ $NaCl$ از 50.00 mL ، $0.0500M$ $AgNO_3$ ؛ B ، $0.0100M$ $NaCl$ از 50.00 mL ، $0.0500M$ $AgNO_3$ ؛ A



شکل ۱۳-۲. تأثیر کامل شدن واکنش بر منحنیهای تیتراسیون، برای هر منحنی ۵۰.۰۰ mL از محلول ۰.۰۵۰۰ M آنیون با ۰.۱۰۰۰ M AgNO_3 تیترا شد.

۱۳ ب. نقطه پایانی تیتراسیون نقره سنجی

سه نوع نقطه پایانی برای تیتراسیونهای با نقره نیترا به کار می رود: (۱) شناساگرهای شیمیایی، (۲) پتانسیل سنجی و (۳) آمپرسنجی. برخی از شناساگرهای شیمیایی در بخش ۱۳ ب-۱ تشریح شده اند. نقاط پایانی پتانسیل سنجی براساس اندازه گیری پتانسیل الکترود نقره ای که در محلول آنالیت فرو رفته است، استوارند؛ نقاط پایانی آمپرسنجی شامل تعیین جریانی می باشند که بین یک زوج میکروالکترود نقره در محلول آنالیت تولید می شود. شناساگرهای پتانسیل سنجی در بخش ۱۸ ز بحث می شوند.

۱۳ ب-۱. شناساگرهای شیمیایی برای تیتراسیونهای رسوبی

نقطه پایانی تولید شده توسط یک شناساگر شیمیایی معمولاً شامل یک تغییر رنگ، یا گهگاه، ظاهر شدن یا ناپدید شدن کدری در محلول مورد تیتراسیون است. شرایط برای یک شناساگر تیتراسیون رسوبی مانند شرایط برای شناساگر تیتراسیون خنثی شدن است: (۱) تغییر رنگ باید در گستره محدودی از تابع p -واکنشگر یا آنالیت صورت گیرد، (۲) تغییر رنگ باید در قسمت شیب تند منحنی تیتراسیون آنالیت انجام شود. مثلاً، در شکل ۱۳-۲ مشاهده می کنیم که

شناساگر نشان داده شده باید نقطه پایانی رضایت بخشی برای تیتراسیون یونهای یدید و برمید ولی نه برای کلرید در اختیار بگذارد. یک شناساگر با گستره pAg از ۶۰ تا ۴۰ باید برای یونهای کلرید رضایت بخش باشد. سه شناساگری که برای تیتراسیونهای نقره سنجی کاربرد گسترده ای پیدا کرده اند، در بخشهای زیر بررسی می شوند.

یون کرومات؛ روش مَر

سدیم کرومات می تواند به عنوان شناساگر برای تعیین نقره سنجی یونهای کلرید، برمید و سیانید در اثر واکنش با یون نقره تا تشکیل رسوب نقره کرومات (Ag_2CrO_4) قرمز آجری در ناحیه نقطه هم آرزی به کار رود. غلظت یون نقره در هم آرزی شیمیایی در تیتراسیون کلرید با یونهای نقره توسط رابطه زیر داده می شود

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.82 \times 10^{-10}} = 1.35 \times 10^{-5} M$$

غلظت یون کرومات لازم برای شروع تشکیل نقره کرومات در این شرایط را می توان از حاصل ضرب انحلال پذیری نقره کرومات محاسبه کرد،

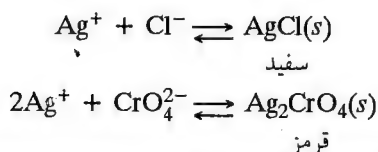
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1.82 \times 10^{-12}}{[Ag^+]^2} = \frac{1.82 \times 10^{-12}}{(1.35 \times 10^{-5})^2} = 6.6 \times 10^{-3}$$

بنابراین، به طور کلی مقداری یون کرومات که این غلظت را به دست دهد باید برای ظهور رسوب قرمز رنگ درست بعد از نقطه هم آرزی اضافه شود. مع ذالک، در حقیقت غلظت یون کرومات $6.6 \times 10^{-3} M$ چنان رنگ زرد تندی به محلول می دهد که تشکیل نقره کرومات قرمز به سهولت تشخیص داده نمی شود و بدین دلیل غلظتهای کمتری از یون کرومات معمولاً به کار برده می شود. در نتیجه، مقداری نقره نیترات اضافی برای شروع رسوب کردن مورد نیاز است. مقداری اضافی از شناساگر نیز باید اضافه شود تا نقره کرومات کافی برای تشخیص تولید کند. این دو عامل خطای سیستماتیک مثبتی در روش مَر به وجود می آورند که در غلظتهای کمتر از حدود $10^{-3} M$ از واکنشگر، بزرگی آن قابل توجه می شود. تصحیح برای این خطا به سهولت می تواند با تیتراسیون یک محلول شاهد تعلیقی از کلسیم کربنات عاری از کلرید انجام شود. یا اینکه، محلول نقره نیترات را می توان در برابر سدیم کلرید با خلوص استاندارد اولیه و با به کارگیری همان شرایط مورد استفاده در تجزیه، استاندارد کرد. این روش نه تنها اضافه مصرف واکنشگر را جبران می کند، بلکه تیزبینی تجزیه گر را در آشکارسازی ظهور رنگ افزایش می دهد. روش مَر باید در pH از ۷ تا ۱۰ انجام شود، زیرا یون کرومات باز مزدوج کرومیک اسید

روش مَر ابتدا در سال ۱۸۶۵ توسط ک.ف. مَر که یک شیمی‌دان دارویی آلمانی بود و کارهای زیادی در توسعه تیتراسنجی انجام داد، تشریح شد.

ضعیف است. در نتیجه، در محلولهای اسیدی تر، غلظت یون کرومات برای تولید رسوب در نقطه هم‌ارزی بسیار پایین است. معمولاً، pH مناسب با سیرکردن محلول آنالیت، با سدیم هیدروژن کربنات به دست می‌آید.

روش مَر برای کلرید



شناساگرهای جذب سطحی؛ روش فاجانز

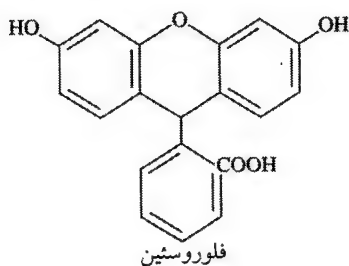
شناساگر جذب سطحی یک ترکیب آلی است که تمایل دارد در سطح جامد در تیتراسیون رسوبی جذب سطحی شود. به طور آرمانی، جذب سطحی (یا واجذبی) نزدیک به نقطه هم‌ارزی صورت می‌گیرد و نه تنها به تغییر رنگ، بلکه به انتقال رنگ از محلول به جامد (یا برعکس) نیز منجر می‌شود.

شناساگرهای جذب سطحی ابتدا در سال ۱۹۲۶ توسط کاسیمیر فاجانز، شیمیدان لهستانی تشریح شدند.

فلوروسئین یک شناساگر جذب سطحی نوعی است که برای تیتراسیون یون کلرید با نقره‌نیتрат مفید است. فلوروسئین در محلول آبی به طور جزئی به یونهای هیدرونیوم و یونهای فلوروسئینات با بار منفی که زرد سبزند، تفکیک می‌شود. یون فلوروسئینات یک نمک نقره قرمز روشن تشکیل می‌دهد. ولی هر زمان که این رنگینه به عنوان شناساگر به کار می‌رود، غلظت آن هیچ‌گاه به اندازه کافی بزرگ نیست تا به صورت نقره فلوروسئینات رسوب دهد.

در مراحل اولیه تیتراسیون یون کلرید با نقره‌نیترات، ذرات نقره کلرید کلوییدی به علت جذب سطحی یونهای کلرید اضافی، بار منفی دارند (بخش ۶ الف - ۲). آنیونهای رنگینه توسط دفع الکتروستاتیکی از این سطح دفع می‌شوند و رنگ زرد سبزی به محلول می‌دهند. ولی بعد از نقطه هم‌ارزی، ذرات نقره کلرید به شدت یونهای نقره را جذب می‌کنند و لذا دارای بار مثبت

می شوند. سپس، آنیونهای فلوروسئینات به درون لایه یونی مخالف که هر ذره نقره کلرید کلوییدی را احاطه کرده است، جذب می شوند. نتیجه نهایی ظاهر شدن رنگ قرمز نقره فلوروسئینات در لایه سطحی محلول اطراف جامد است. باید تأکید کرد که تغییر رنگ یک فرایند جذب سطحی (نه رسوبی) است، زیرا حاصلضرب انحلالپذیری نقره فلوروسئینات هیچگاه فرا نمی رسد. جذب سطحی برگشت پذیر است و رنگینه در تیتراسیون معکوس با یون کلرید واجذب می شود.



تیتراسیونهای شامل شناساگرهای جذب سطحی، سریع، دقیق و قابل اعتمادند، ولی کاربرد آنها به چند واکنش رسوبی که در آنها رسوب کلوییدی به سرعت تشکیل می گردد، محدود می شود.

یون آهن (III)؛ روش فولهارد

در روش فولهارد، یونهای نقره با محلول استاندارد یون تیوسیانات تیترو می شوند:



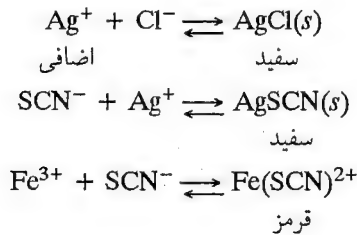
روش فولهارد ابتدا در سال ۱۸۷۴ توسط جاکوب فولهارد، شیمیدان آلمانی تشریح شد.

آهن (III) به عنوان شناساگر عمل می کند. با اولین مقدار اضافی جزئی یون تیوسیانات، محلول قرمز می شود:



تیتراسیون باید در محلول اسیدی انجام شود تا از رسوب دادن آهن (III) به صورت هیدروکسید جلوگیری به عمل آید.

روش فولهارد برای کلرید.



در روش فولهارد، محلول آنالیت باید به شدت اسیدی باشد.

غلظت شناساگر در تیتراسیون فولهارد بحرانی نیست. در واقع، محاسباتی مانند محاسبات نشان داده شده در نکته ۱۳-۱ نشان می‌دهد که اگر غلظت آهن (III) بین ۰.۰۲ و ۱.۶ M و ۱.۶ M نکه داشته شود، خطای تیتراسیون یک قسمت در هزار یا کمتر محتمل است. در عمل مشاهده شده است که غلظت شناساگر بیشتر از ۰.۲ M رنگ کافی به محلول می‌دهد تا به علت رنگ زرد Fe^{3+} ، تشخیص کمپلکس تیوسیانات را مشکل سازد. بنابراین، غلظتهای کمتر (معمولاً حدود ۰.۱ M آهن (III) ترجیح داده می‌شود.

مهمترین کاربرد روش فولهارد تغیین غیرمستقیم یونهای هالید است. مقدار اضافی معلومی از محلول استاندارد نقره‌نیترات به نمونه اضافه می‌شود و سپس یون نقره اضافی توسط تیتراسیون معکوس با محلول استاندارد تیوسیانات تعیین می‌شود. محیط اسیدی قوی مورد نیاز برای روش فولهارد در مقایسه با سایر روشهای تجزیه هالیدها امتیازی است، زیرا یونهای مانند کربنات، اکسالات و آرسنات (که نمکهای نقره کم محلول در محیط خنثی ولی نه در محیط اسیدی تشکیل می‌دهند) مزاحم نمی‌شوند.

نکته ۱۳-۱

از تجزیه پیدا شده است که مشاهده‌کننده درست هنگامی می‌تواند رنگ قرمز $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ را تشخیص دهد که غلظت آن $10^{-6} \times 6.4$ باشد. در تیتراسیون ۵.۰ mL از ۰.۵۰ M Ag^+ با ۰.۱۰۰ M KSCN ، از لحاظ نظری چه غلظتی از Fe^{3+} باید به کار برد تا خطای تیتراسیون صفر شود؟

برای خطای تیتراسیون صفر، رنگ FeSCN^{2+} باید هنگامی ظاهر شود که غلظت Ag^+ باقیمانده در محلول برابر مجموع دو گونه تیوسیانات باشد. یعنی، در نقطه

هم‌ارزی

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)_2^+] = [SCN^-] + ۶,۴ \times ۱۰^{-۶}$$

یا

$$\frac{K_{sp}}{[SCN^-]} = \frac{۱,۱ \times ۱۰^{-۱۲}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + ۶,۴ \times ۱۰^{-۶}$$

که به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[SCN^-]^2 + ۶,۴ \times ۱۰^{-۶} [SCN^-] - ۱,۱ \times ۱۰^{-۱۲} = ۰$$

$$[SCN^-] = ۱,۷ \times ۱۰^{-۷}$$

ثابت تشکیل $FeSCN^{2+}$ به صورت زیر است

$$K_f = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = ۱,۰۵ \times ۱۰^۳$$

حال اگر $[SCN^-]$ لازم برای حصول غلظت آشکارپذیری از $FeSCN^{2+}$ را در نقطه هم‌ارزی جایگزین کنیم، خواهیم داشت

$$۱,۰۵ \times ۱۰^۳ = \frac{۶,۴ \times ۱۰^{-۶}}{[Fe^{3+}] ۱,۷ \times ۱۰^{-۷}}$$

$$[Fe^{3+}] = ۰,۰۳۶$$

نقره کلرید بیشتر از نقره تیوسیانات حل می‌شود. در نتیجه، در تعیین کلرید با روش فولهارد، واکنش



نزدیک به نقطه پایانی تیتراسیون معکوس یون نقره اضافی به مقدار قابل توجهی انجام می‌شود، این واکنش باعث می‌شود تا نقطه پایانی محو شود و به مصرف اضافی یون تیوسیانات منجر گردد که به نوبت خود به مقادیر پایینی برای تجزیه کلرید منجر می‌شود. با صاف کردن نقره کلرید قبل از انجام تیتراسیون معکوس می‌توان از این خطا جلوگیری کرد. تعیین سایر هالیدها به صاف کردن نیازی ندارد، زیرا تمام آنها نمکهای نقره با انحلالپذیری کمتری در مقایسه با نقره تیوسیانات تشکیل می‌دهند.

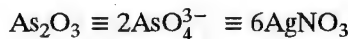
مثال ۲-۱۳

As در نمونه ۹ر۱۳ گرمی حشره کش به AsO_4^{3-} تبدیل و با ۵۰ر۰۰ mL از AgNO_3 ۰۰۲۰۱۵ M به صورت Ag_3AsO_4 رسوب داده شد. سپس Ag^+ اضافی با ۴۷۵ mL از ۰۰۴۳۲۱ M KSCN تیترا شد. درصد As_2O_3 در نمونه را محاسبه کنید.

$$\text{AgNO}_3 \text{ تعداد میلی مول} = 50.00 \text{ mL } \cancel{\text{AgNO}_3} \times 0.02015 \frac{\text{mmol AgNO}_3}{\text{mL AgNO}_3} = 1.0075$$

$$\text{KSCN} \text{ تعداد میلی مول} = 475 \text{ mL } \cancel{\text{KSCN}} \times 0.04321 \frac{\text{mmol KSCN}}{\text{mL KSCN}} = 0.2052$$

$$\text{AgNO}_3 \text{ تعداد میلی مول} = 1.0075 - 0.2052 = 0.8023$$



$$\text{درصد } \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{0.8023 \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol As}_2\text{O}_3}{6 \text{ mmol AgNO}_3} \times 0.1978 \frac{\text{g As}_2\text{O}_3}{\text{mmol As}_2\text{O}_3}}{9.13 \text{ g نمونه}}$$

$$\times 100\% = 0.2897\%$$

۱۳ ج. کاربرد محلولهای نقره نیتراست استاندارد

جدول ۱-۱۳ برخی از کاربردهای نوعی تیتراسیونهای رسوبی را که در آنها نقره نیتراست محلول استاندارد است، نشان می دهد. در اکثر این روشها، آنالیت با اضافی معلومی از نقره نیتراست رسوب داده می شود و اضافی به روش فولهارد توسط تیتراسیون با پتاسیم تیوسیانات استاندارد تعیین می شود.

نقره نیتراست و پتاسیم تیوسیانات هر دو با کیفیت استاندارد اولیه در دسترس اند. مع ذالک، دومی قدری نگیر است و محلولهای تیوسیانات معمولاً در برابر نقره نیتراست استاندارد می شوند. محلولهای نقره نیتراست و پتاسیم تیوسیانات هر دو به طور نامحدودی پایدارند.

۱۳ د. سؤالات و مسائل

* ۱-۱۳. از چه جنبه ای روش فاجانز در مقایسه با روش فولهارد برای تیتراسیون یون کلرید برتری دارد؟

جدول ۱۳-۱ روشهای رسوبی نقره‌سنجی نوعی

تذکر	نقطه پایانی	حجم مورد اندازه‌گیری
به خارج کردن نمک نقره نیازی نیست	فولهارد	SCN^- ، CNO^- ، I^- ، Br^- ، AsO_4^{3-}
قبل از تیتراسیون معکوس Ag^+ اضافی، نمک		$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ، Cl^- ، CN^- ، CrO_4^{2-} ، CO_3^{2-}
نقره باید خارج شود	فولهارد	NCN^{2-} ، S^{2-} ، PO_4^{3-}
تیتراسیون Ag^+ اضافی به دنبال	فولهارد	BH_4^-
$\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{O}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$	اصلاح شده	
تیتراسیون Cl^- اضافی متعاقب هیدروکسید دار	فولهارد	اپوکسید
کردن رسوبگیری K^+ با اضافی معلومی از		K^+
$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ افزایش Ag^+ اضافی برای تولید		
$\text{AgB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4(s)$ و تیتراسیون معکوس اضافی		
$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ در محلول خنثی		Cl^- ، Br^-
$\rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$		
قرمز		
شناساگر جذب		SeO_3^{2-} ، I^- ، Cl^- ، Br^-
سطحی		
الکتروآنالیسیکی تیتراسیون مستقیم با Ag^+		$\text{V}(\text{OH})_4^+$
		اسیدهای چرب، مرکاپتانها
رسوب دادن به صورت $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$	فولهارد	Zn^{2+}
اصلاح شده صاف کردن و حل کردن در اسید، افزایش Ag^+		
اضافی، تیتراسیون معکوس Ag^+ اضافی		
رسوب دادن به صورت PbClF ، صاف کردن،	فولهارد	F^-
اصلاح شده حل کردن در اسید، افزایش Ag^+ اضافی،		
تیتراسیون معکوس Ag^+ اضافی		

۱۳-۲. به اختصار شرح دهید چرا قبل از تیتراسیون معکوس یون نقره اضافی در تعیین

یونهای زیر، محصول کم محلول باید توسط صاف کردن خارج شود.

(الف) یون کلرید

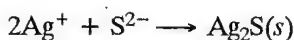
(ب) یون سیانید

(ج) یون کربنات

- ۳-۱۳* چرا تعیین یون یدید به روش فولهارد، به مراحل کمتری از تعیین یونهای زیر به روش فولهارد نیاز دارد
(الف) یون کربنات؟
(ب) یون سیانید؟
- ۴-۱۳ چرا بار روی سطح ذرات رسوب در نقطه هم‌ارزی تیتراسیون تغییر علامت می‌دهد؟
- ۵-۱۳ روشی برای تعیین K^+ مبتنی بر نقره‌سنجی بیان کنید. معادلات موازنه‌شده‌ای برای واکنشها بنویسید.
- ۶-۱۳ یک روش نقره‌سنجی برای تعیین F^- پیشنهاد کنید. معادلات موازنه‌شده واکنش را بنویسید.
- ۷-۱۳ محلول نقره‌نیتрат حاوی ۱۴٫۷۷ g از $AgNO_3$ استاندارد اولیه در ۱۰۰ mL است. چه حجمی از این محلول برای واکنش با مواد زیر مورد نیاز است.
(الف) ۲۶۳۱ g از $NaCl$ ؟
(ب) ۱۷۹۹ g از Na_2CrO_4 ؟
(ج) ۶۴۱۳ mg از Na_3AsO_4 ؟
(د) ۳۸۱۱ mg از $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ؟
(ه) ۲۵۰۰ mL از ۰٫۰۵۳۶۱ M Na_3PO_4 ؟
(و) ۵۰۰۰ mL از ۰٫۰۱۸۰۸ M H_2S ؟
- ۸-۱۳ در صورتی که ۲۵۰۰ mL از محلول نقره‌نیترات با مقدار جسم حل‌شده که در ۷-۱۳ آمده است واکنش دهد، غلظت تجزیه‌ای مولار این محلول چیست؟
- ۹-۱۳ مینیمم حجم $AgNO_3$ ۰٫۰۹۶۲۱ M مورد نیاز برای اطمینان از اینکه یون نقره اضافی در تیتراسیونهای زیر وجود خواهد داشت چیست؟
(الف) نمونه ناخالص $NaCl$ با وزن ۰٫۲۵۱۳ g ؟
(ب) نمونه ۰٫۳۴۶۲ g از ۷۴٫۵۲٪ $ZnCl_2$ (w/w) ؟
(ج) ۲۵۰۰ mL از ۰٫۱۹۰۷ M $AlCl_3$ ؟
- ۱۰-۱۳ تیتراسیون نمونه‌ای به وزن ۰٫۷۹۰۸ g به روش فاجانز به ۴۵٫۳۲ mL از ۰٫۰۴۶ M $AgNO_3$ نیاز دارد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد مواد زیر بیان کنید.
(الف) Cl^-
(ب) $BaCl_2 \cdot 2H_2O$
(ج) $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$ (۲۴۳٫۲۸ g/mol)
- ۱۱-۱۳* تیتراسیون نمونه ۰٫۴۸۵ g گرمی با روش مُر به ۳۶٫۸ mL از محلول $AgNO_3$ ، ۰٫۱۰۶ M نیاز داشت. درصد کلرید در نمونه را محاسبه کنید.

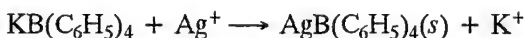
۱۲-۱۳. نمونه ۱۰۶۴ گرمی حشره کش توسط اثر سدیم بی فنیل در تولوئن تجزیه شد. Cl^- آزاد شده با آب استخراج و با استفاده از شناساگر جذب سطحی با 23.28 mL از 0.3337 M AgNO_3 تیتر شد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد آلدرین، $(364.92 \text{ C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_6 \text{ g/mol})$ بیان کنید.

*۱۳-۱۳. از نمونه آب شور آمونیاکی شد و سولفید موجود در آن با 47.8 mL از 0.1310 M AgNO_3 تیتر شد. واکنش نهایی چنین است



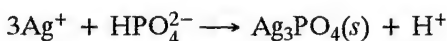
قسمت در میلیون H_2S را در آب محاسبه کنید.

۱۴-۱۳. 2.00 L از نمونه ای تا حجم کوچکی تبخیر شد و با سدیم تترافنیل بور، $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ مورد عمل قرار گرفت. $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ رسوب کرده صاف و سپس در استون حل شد. تجزیه توسط تیتراسیون مثر با مصرف کردن 37.90 mL از 0.3981 M AgNO_3 کامل شد. واکنش نهایی چنین است



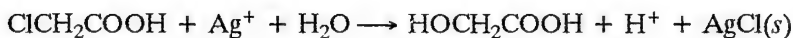
نتایج این تجزیه را برحسب قسمت در میلیون K (یعنی، mg K/L) بیان کنید.

*۱۳-۱۵. فسفات در نمونه ۴۲۵۸ گرمی از خوراک گیاهی توسط افزایش 50.00 mL از 0.820 M AgNO_3 به صورت Ag_3PO_4 رسوب داده شد:



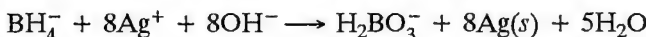
جسم جامد صاف و شسته شد و متعاقب آن محلول زیر صافی و محلولهای شستشو دقیقاً تا 250.0 mL رقیق شدند. تیتراسیون 50.00 mL از این محلول برای تیتراسیون معکوس با 0.0625 M KSCN به 46.4 mL نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد P_2O_5 بیان کنید.

*۱۳-۱۶. محافظ مونوکلرواستیک اسید (ClCH_2COOH) در 100.0 mL یک نوشابه کربنات دار به درون دی اتیل اتر استخراج و سپس توسط استخراج با 1 M NaOH به صورت $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ به محلول آبی برگردانده شد. این محصول استخراج آبی اسیدی شد و با 50.00 mL از 0.04521 M AgNO_3 مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است



بعد از صاف کردن AgCl ، تیتراسیون محلول زیر صافی و محلولهای شستشو به ۱۰۴۳ mL محلول NH_4SCN نیاز دارد. تیتراسیون محلول شاهد گرفته شده از طریق فرایند کل، ۲۲۹۸ mL از محلول NH_4SCN را مصرف کرد. وزن (برحسب میلی گرم) ClCH_2COOH در نمونه را محاسبه کنید.

۱۷-۱۳. تجزیه برای بورو هیدرید مبتنی بر واکنش آن با Ag^+ است:



خلوص مقداری از KBH_4 برای استفاده در یک سنتز آلی توسط رقیق کردن ۳۲۱۳ g از ماده تا دقیقاً ۵۰۰۰ mL ، عمل ۱۰۰۰ mL با ۵۰۰۰ mL از ۰.۲۲۲۱ M AgNO_3 و تیتراسیون یون نقره اضافی با ۳.۳۶ mL از KSCN ۰.۳۹۷ M تعیین شد. درصد خلوص KBH_4 (۵۳.۹۴ g/mol) را محاسبه کنید.

۱۸-۱۳. در صورتی که تجزیه در ۱۷-۱۳ توسط صاف کردن Ag فلزی، حل کردن آن در اسید، رقیق کردن تا ۲۵۰۰ mL و تیتراسیون ۵۰۰۰ mL از آن کامل شود، چه حجمی از ۰.۴۶۴۲ M KSCN مورد نیاز است؟

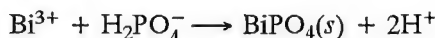
۱۹-۱۳*. قرار است یک شناساگر جذب سطحی در تعیین روزمره کلرید به کار رود. در نظر است چنانچه نمونه ۲۵۰۰ mL گرمی به کار رود، حجم AgNO_3 استاندارد مصرف شده در تیتراسیون از نظر عددی برابر درصد Cl^- باشد. مولاریته محلول AgNO_3 چه باید باشد؟

۲۰-۱۳*. انجمن شیمی دانان تجزیه تیتراسیونی به روش فولهارد برای تجزیه حشره کش هپتاکلر، $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{Cl}_7$ ، پیشنهاد کرده است. درصد هپتاکلر با رابطه زیر داده می شود

$$\% \text{ هپتاکلر} = \frac{(V_{\text{Ag}} \times c_{\text{Ag}} - V_{\text{SCN}} \times c_{\text{SCN}}) \times ۳۷.۳۳}{\text{جرم نمونه}}$$

با توجه به استوکیومتری تیتراسیون، این محاسبه چه مفهومی دارد؟

۲۱-۱۳. برای آزاد کردن Bi از نمونه ۰.۶۴۲۳ g گرمی حاوی کانی اولیتیت ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$)، به ذوب با کربنات نیاز است. توده ذوب شده در اسید رقیق حل شد، و سپس Bi^{3+} با ۲۷.۳۶ mL از ۰.۳۳۶۹ M NaH_2PO_4 تیترا گردید. واکنش به صورت زیر است

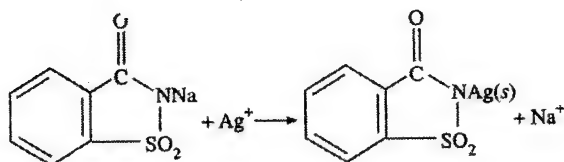


درصد خلوص اولیتیت (۱۱۱۲ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

۲۲-۱۳. تتوبرومین ($\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$) در نمونه ۲.۹۵ g گرمی دانه های کاکائو با گرم کردن در

محلول آمونیاکی حاوی ۲۵۰ mL از 0.100 M AgNO_3 به نمک نقره کم محلول $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_2\text{Ag}$ تبدیل شد. بعد از اتمام واکنش، تمام جامدات با صاف کردن خارج شدند. در صورتی که مخلوط محلولهای زیر صافی و شستشو در تیتراسیون معکوس به ۷۶۹ mL از 0.108 M KSCN نیاز داشته باشد، درصد تیوبرومین (180 g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

۲۳-۱۳*. یک نمونه ۲۰ قرص ساکارین حل پذیر با ۲۰۰ mL از 0.08181 M AgNO_3 مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است.

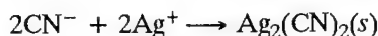


بعد از خارج کردن جامد، تیتراسیون محلولهای زیر صافی و شستشو به ۲۸۱ mL از 0.4124 M KSCN نیاز داشت. تعداد توسط میلی گرمهای ساکارین (205.17 g/mol) در هر قرص را محاسبه کنید.

۲۴-۱۳*. فرمالدهید در نمونه ۵۰۰ گرمی یک داروی ضد عفونی بذر با بخار آب تقطیر و محصول تقطیر آبی در بالن حجم سنجی ۵۰۰ میلی لیتری جمع آوری شد. بعد از رقیق کردن تا حجم ۲۵۰ mL آن با ۳۰۰ mL از محلول 0.121 M KCN مورد عمل قرار گرفت تا فرمالدهید را به پتاسیم سیانو هیدرین تبدیل کند.

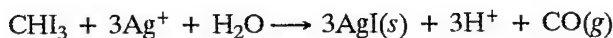


سپس KCN اضافی با افزایش ۴۰۰ mL از 0.100 M AgNO_3 خارج شد



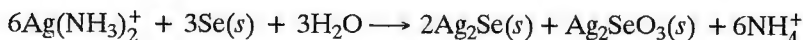
تیتراسیون Ag^+ اضافی در محلولهای زیر صافی و شستشو به ۱۶۱ mL از $0.134\text{ M NH}_4\text{SCN}$ نیاز داشت. درصد CH_2O دو نمونه را محاسبه کنید.

۲۵-۱۳*. اثر محلول I_2 قلیایی بر داروی کشنده حیوانات جوئنده وارفارین، $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$ به تشکیل ۱ مول یدوفروم، CHI_3 (393.73 g/mol) برای هر مول ترکیب اصلی واکنش کرده منجر شد. تجزیه برای وارفارین مبتنی بر واکنش بین CHI_3 و Ag^+ است:



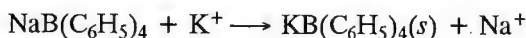
CHI_3 تولید شده از 13.96 g نمونه با 250.0 mL از 0.02979 M AgNO_3 واکنش کرد و سپس Ag^+ اضافی با 2.85 mL از 0.05411 M KSCN تیترا شد. درصد وارفراین در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳-۲۶. 50.0 mL تعلیق آبی سلنیم فلزی با 250.0 mL از 0.0360 M AgNO_3 مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است



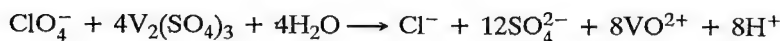
بعد از کامل شدن این واکنش، نیتریک اسید اضافه شد تا Ag_2SeO_3 ، ولی نه Ag_2Se را حل کند. Ag^+ حاصل از انحلال Ag_2SeO_3 و واکنشگر اضافی به 16.74 mL از 0.01370 M KSCN در تیتراسیون فولهارد نیاز داشت. چند میلی گرم Se در هر میلی لیتر نمونه موجود بود؟

۱۳-۲۷. 2.4414 g نمونه حاوی KCl ، K_2SO_4 و مواد بی اثر در آب کافی حل شد تا 250.0 mL محلول به دست آید. تیتراسیون 50.00 mL محلول به روش مُر، به 41.36 mL از 0.05818 M AgNO_3 نیاز داشت. 50.00 mL دیگر با $0.04000 \text{ M NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است



رسوب صاف، دوباره در استون حل و با 49.98 mL از محلول AgNO_3 تیترا شد (۱۴-۱۳ را ببینید). درصدهای KCl و K_2SO_4 در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳-۲۸. نمونه 1.998 g حاوی Cl^- و ClO_4^- در آب کافی حل شد تا 250.0 mL محلول به دست آید. 50.00 mL محلول برای تیتراسیون Cl^- ، به 13.97 mL از $0.08551 \text{ M V}_2(\text{SO}_4)_3$ مورد عمل قرار گرفت تا ClO_4^- به Cl^- کاهیده شود:



تیتراسیون نمونه کاهیده به 40.12 mL محلول AgNO_3 نیاز داشت. درصدهای Cl^- و ClO_4^- در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳-۲۹. برای هر یک از تیتراسیونهای رسوبی زیر، غلظت کاتیون و آنیون را در هم ارزی و همچنین در حجمهای مربوط به $20.00 \pm$ ، $10.00 \pm$ و $1.00 \pm \text{ mL}$ از هم ارزی محاسبه کنید.

منحنی تیتراسیون را از داده‌ها به صورت تابع p کاتیون در برابر حجم واکنشگر رسم کنید.

* (الف) ۲۵۰۰ mL از ۰.۰۵۰۰۰ M AgNO_3 با ۰.۰۲۵۰۰ M NH_4SCN

(ب) ۲۰۰۰ mL از ۰.۰۶۰۰۰ M AgNO_3 با ۰.۰۳۰۰۰ M KI

* (ج) ۳۰۰۰ mL از ۰.۰۷۵۰۰ M AgNO_3 با ۰.۰۷۵۰۰ M NaCl

(د) ۳۵۰۰ mL از ۰.۰۴۰۰۰ M Na_2SO_4 با ۰.۰۲۰۰۰ M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

* (ه) ۴۰۰۰ mL از ۰.۰۲۵۰۰ M BaCl_2 با ۰.۰۵۰۰۰ M Na_2SO_4

(و) ۵۰۰۰ mL از ۰.۰۲۰۰۰ M NaI با ۰.۰۴۰۰۰ M TINO_3

(K_{sp} برای TII برابر است با $10^{-8} \times 65$)

۱۳-۳۰. غلظت یون نقره را بعد از افزایش ۰.۰۵، ۰.۱۵، ۰.۲۵، ۰.۳۰، ۰.۳۵،

۰.۳۹، ۰.۴۰، ۰.۴۱، ۰.۴۵ و ۰.۵۰ mL از ۰.۰۵۰۰۰ M AgNO_3 به

۰.۵۰ mL از ۰.۰۴۰۰ M KBr محاسبه کنید. منحنی تیتراسیون را از این داده‌ها

به صورت pAg در برابر حجم تیتران رسم کنید.

تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

واکنشگرهای تشکیل کمپلکس به طور گسترده‌ای برای تیتراسیون کاتیونها به کار می‌روند. مفیدترین این واکنشگرها ترکیبات آلی حاوی چند گروه الکترون‌ده هستند که قادرند پیوندهای کووالانسی چندگانه با یونهای فلزی تشکیل دهند.

۱۴ الف. واکنشهای تشکیل کمپلکس

اکثر یونهای فلزی با زوج الکترون‌دهنده‌ها واکنش می‌دهند تا ترکیبات کوئوردینانسی یا کمپلکسها را تشکیل دهند. گونه‌دهنده یا لیگاند باید حداقل یک زوج الکترون آزاد برای تشکیل پیوند داشته باشد. آب، آمونیاک و یونهای هالید لیگاندهای معدنی متداول‌اند.

لیگاند، یون یا مولکولی است که یک پیوند کووالانسی با یک کاتیون یا یک اتم فلز خنثی با دادن یک زوج الکترون که توسط هر دو به اشتراک گذاشته می‌شود، تشکیل می‌دهد.

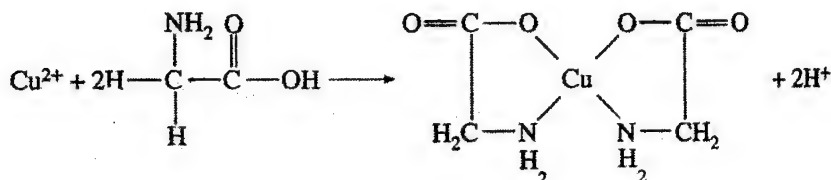
تعداد پیوندهای کووالانسی که یک کاتیون با الکترون‌ده تشکیل می‌دهد عدد کوئوردیناسیون آن است. مقادیر نوعی برای عدد کوئوردیناسیون عبارت‌اند از دو، چهار و شش. گونه تشکیل‌شده در نتیجه کوئوردیناسیون می‌تواند از نظر الکتریکی مثبت، خنثی، یا منفی باشد. مثلاً، مس (II) که عدد کوئوردیناسیون چهار دارد، یک کمپلکس آمین کاتیونی، $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ؛ یک کمپلکس خنثی با گلیسین، $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ ؛ و یک کمپلکس آنیونی با یون کلرید، CuCl_4^{2-} تشکیل می‌دهد.

روشهای تیتراسنجی مبتنی بر تشکیل کمپلکس (گاهی روشهای کمپلکس‌سنجی نامیده می‌شوند) برای بیش از یک قرن به کار رفته‌اند. پیشرفت قابل توجه واقعی در کاربرد تجزیه‌ای آنها

در دهه ۱۹۴۰ شروع شد که براساس دسته خاصی از ترکیبات کوئوردیناسیون به نام کی-لیتها استوار است. کی-لیت هنگامی تولید می شود که یک یون فلزی با دو یا چند گروه دهنده یک لیگاند تک برای تشکیل یک حلقه پنج یا شش عضوی ناجورحلقه کوئوردیناسیون کند. کمپلکس مس-گلیسین ذکر شده در بالا مثال نوعی است.

کی-لیت از واژه یونانی برای پنجه مشتق شده است.

در اینجا، مس با هم اکسیژن گروه کربوکسیل و هم نیتروژن گروه آمین پیوند تشکیل می دهد.



لیگاندی که یک گروه دهنده تک دارد، مانند آمونیاک، تک دندانه ای نامیده می شود، در حالی که لیگاندی مانند گلیسین که دو گروه برای پیوند کووالانسی دارد، دو دندانه ای گفته می شود. عوامل کی-لیت ساز سه دندانه ای، چهار دندانه ای، پنج دندانه ای و شش دندانه ای نیز موجودند.

دندانه (لاتین) به معنی داشتن تصاویر دندان مانند است.

لیگاندهای چند دندانه ای، به ویژه لیگاندهای با چهار یا شش گروه دهنده، در مقایسه با لیگاندهای تک دندانه ای مشابه دو امتیاز دارند. اول، این اجسام معمولاً به طور کاملتر با کاتیونها واکنش می دهند و لذا نقاط پایانی تیزتری در اختیار می گذارند. دوم، این اجسام معمولاً با یونهای فلزی در یک فرایند تک مرحله ای واکنش می دهند، در حالی که تشکیل کمپلکس با لیگاندهای تک دندانه ای معمولاً شامل دو یا چند گونه واسطه است.

مزیت واکنش تک مرحله ای با منحنیهای تیتراسیون نشان داده شده در شکل ۱۴-۱ به نمایش گذاشته شده است. هر تیتراسیون شامل واکنشی است که ثابت تعادل کلی 10^{20} دارد. منحنی A برای واکنش به دست آمده است که در آن یک یون فلزی M با عدد کوئوردیناسیون چهار با یک لیگاند چهار دندانه ای D برای تشکیل کمپلکس MD واکنش می دهد (در اینجا بار روی دو واکنش دهنده برای سادگی حذف شده است). منحنی B برای واکنش M با یک لیگاند فرضی دو

دندانه‌ای B برای به دست آوردن MB₂ در دو مرحله است. ثابت تشکیل برای مرحله اول ۱۰^{۱۲} و برای مرحله دوم ۱۰^۸ است. منحنی C شامل لیگاند تک دندانه‌ای A است که MA₄ را در چهار مرحله با ثابتهای تشکیل پی در پی ۱۰^۸، ۱۰^۶، ۱۰^۴، ۱۰^۲ تشکیل می‌دهد. این منحنیها نشان می‌دهند که چنانچه واکنش در یک مرحله تک انجام شود، نقطه پایانی تیزتری به دست می‌آید. به این دلیل، لیگاندهای چند دندانه‌ای معمولاً برای تیتراسیونهای کمپلکس‌سنجی ترجیح داده می‌شوند.

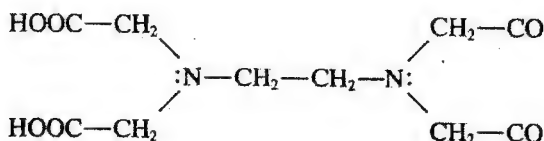
لیگاندهای چهار دندانه‌ای یا شش دندانه‌ای در مقایسه با لیگاندهای با گروههای دهنده کمتر به عنوان تیترا ن مناسبترند، زیرا واکنش آنها با کاتیونها کاملتر است و همچنین کمپلکسهای با نسبت ۱:۱ تشکیل می‌دهند.

۱۴ ب. تیتراسیونهای با آمینوپلی کربوکسیلیک اسیدها

آمینهای نوع سومی که حاوی گروههای کربوکسیلیک اسید نیز هستند، کیلیتهای کاملاً پایداری با بسیاری از یونهای فلزی تشکیل می‌دهند [۱]. شوارتز بناخ ابتدا استعداد بالقوه آنها را به عنوان واکنشگرهای تجزیه‌ای در سال ۱۹۴۵ تشخیص داد. از آن زمان تاکنون، پژوهشگرانی در سراسر جهان کاربرد این ترکیبات را در تعیین حجمی اکثر فلزات در جدول تناوبی شرح داده‌اند.

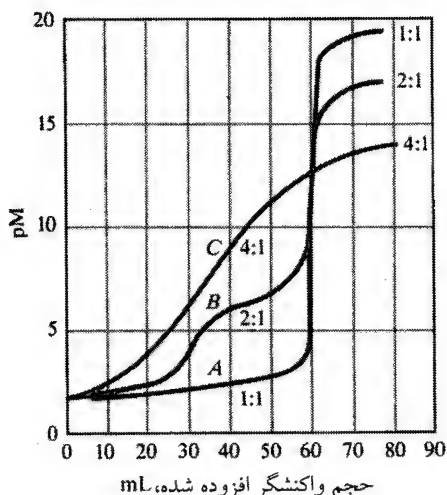
۱۴ ب - ۱. اتیلن دیامین تترااستیک اسید (EDTA)

اتیلن دیامین تترااستیک اسید [اتیلن دی نیتریلو] تترااستیک اسید نیز گفته می‌شود، که اغلب به صورت EDTA خلاصه می‌شود، متداولترین تیترا ن کمپلکس‌سنجی است. ساختار EDTA به صورت زیر است (شکل زیر را نیز ببینید).



مولکول EDTA یک لیگاند شش دندانه‌ای است که شش مکان بالقوه برای تشکیل پیوند با یک یون فلز دارد: چهار گروه کربوکسیل و دو گروه آمینی، هر یک از گروههای آخری با یک زوج الکترون آزاد.

EDTA، یک لیگاند شش دندانه‌ای، مهمترین و پرمصرفترین واکنشگر در تیترا سنجی است.

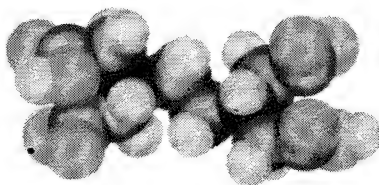


شکل ۱۴-۱. منحنیها برای تیتراسیونهای کمپلکس سنجی. تیتراسیون ۶۰ mL از محلولی که نسبت به M ، $۰.۰۲۰ M$ است با (A) محلول $۰.۰۲۰ M$ لیگاند چهار دندانه ای D برای تولید محصول MD ؛ (B) محلول $۰.۰۴۰ M$ محلول لیگاند دو دندانه ای B برای تولید MB_2 ؛ و (C) محلول $۰.۰۸۰ M$ لیگاند تک دندانه ای A برای تولید MA_4 . ثابت تشکیل کلی برای هر محصول $۱۰^{۲۰} \times ۱۰$ است.

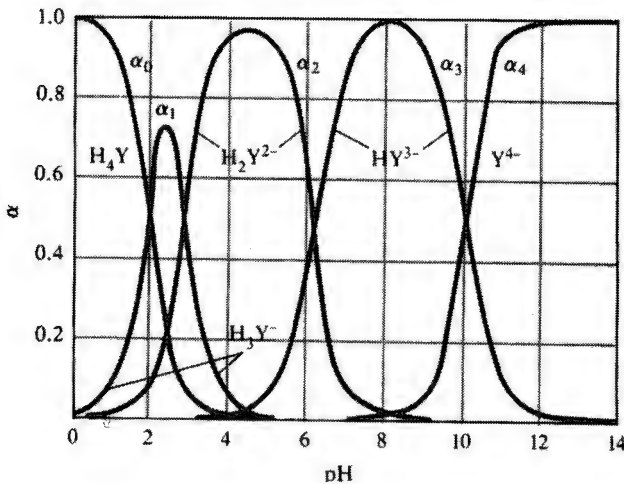
خواص اسیدی EDTA

ثابت‌های تفکیک گروه‌های اسیدی EDTA عبارت‌اند از $K_1 = ۱.۰۲ \times ۱۰^{-۲}$ ، $K_2 = ۲.۱۴ \times ۱۰^{-۳}$ ، $K_3 = ۶.۹۲ \times ۱۰^{-۷}$ و $K_4 = ۵.۵۰ \times ۱۰^{-۱۱}$. شایان توجه است که بزرگی دو ثابت اول تقریباً یکی است که پیشنهاد می‌کند دو پروتون درگیر از دو انتهای مخالف مولکول نسبتاً طویل تفکیک می‌شوند. در نتیجه جدایی فیزیکی آنها، بار منفی به وجود آمده توسط تفکیک اول تأثیر زیادی بر خارج شدن پروتون دوم ندارد. چنین مطلبی را نمی‌توان در مورد دو پروتون دیگر که بسیار نزدیکتر به یونهای کربوکسیلات با بار منفی به وجود آمده توسط تفکیک‌های اولیه قرار دارند، بیان داشت.

گونه‌های مختلف EDTA را اغلب به صورت H_4Y ، H_3Y^- ، H_2Y^{2-} ، HY^{3-} ، Y^{4-} نشان می‌دهند. شکل ۱۴-۲ نشان می‌دهد که چگونه مقادیر نسبی این پنج نوع به صورت تابعی از pH تغییر می‌کند. واضح است که در محیط نسبتاً اسیدی (pH از ۳ تا ۶)، H_2Y^{2-} اکثریت دارد. تنها در مقادیر pH بزرگتر از ۱۰ است که Y^{4-} جزء سازنده عمده محلول‌هاست.



الگوی فضایی یون دوقطبی H_4Y



شکل ۱۴-۲. ترکیب محلول EDTA به صورت تابعی از pH

واکنشگرها

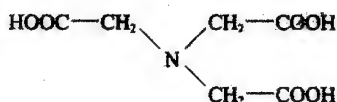
اسید آزاد، H_4Y ، و نمک سدیم دو آب، $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ، با کیفیت واکنشگری در بازار موجود است. اولی بعد از اینکه برای چند ساعت در $130^\circ C$ تا $145^\circ C$ خشک شد، می تواند به عنوان استاندارد اولیه به کار رود. سپس آن را در حداقل مقدار باز مورد نیاز برای انحلال کامل حل می کنند.

محلولهای استاندارد EDTA را اغلب با حل کردن مقادیر توزین شده ای از $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ و رقیق کردن تا حجم در بالن حجم سنجی تهیه می کنند.

در شرایط جوئی نرمال، نمک دو آب، $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ ، حاوی ۳٪ رطوبت علاوه بر مقدار استوکیومتری است. برای اکثر کارهای دقیق، این اضافی به اندازه کافی تکرارپذیر است که اجازه می دهد تا وزن تصحیح شده ای از نمک در تهیه مستقیم محلول استاندارد به کار برده شود. در صورت لزوم، نمک دو آب خالص را می توان با خشک کردن در $80^\circ C$ برای چند روز در جو با رطوبت نسبی ۵۰٪ تهیه کرد.

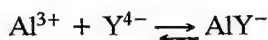
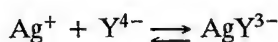
تعدادی از ترکیبات که از نظر شیمیایی با EDTA مرتبط اند نیز بررسی شده اند ولی مزایایی در مقایسه با گونه اصلی ندارند. لذا بحث خود را به خواص کاربرد EDTA محدود می کنیم.

نیتروتری استیک اسید (NTA) بعد از EDTA، متداولترین آمینوپلی کربوکسیلیک اسید برای تیتراسنجی است. این جسم یک عامل کیلیت ساز چهار دندانه ای با ساختار زیر است.



۱۴ ب - ۲. کمپلکسهای EDTA و یونهای فلزی

محلولهای EDTA به‌ویژه به عنوان تیتران مفیدند، زیرا بدون توجه به بار روی کاتیون، با یونهای فلزی با نسبت ۱:۱ ترکیب می‌شوند. مثلاً، تشکیل کمپلکسهای نقره و آلومینیم با روابط زیر تشریح می‌شود:

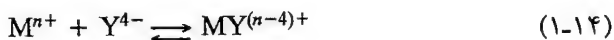


EDTA نه تنها از این نظر واکنشگر قابل توجهی است که کیلیتهایی با تمام کاتیونها تشکیل می‌دهد، بلکه این کیلیتها به اندازه کافی پایدارند تا بتوانند اساس روش تیتراسنجی را تشکیل دهند. این پایداری زیاد بدون شک از چند مکان کمپلکس‌دهنده در درون مولکول ناشی می‌شود که به یک ساختار قفس‌مانند منجر می‌شود که در آن کاتیون به‌طور مؤثری احاطه و از مولکولهای حلال جدا می‌گردد. یک شکل کمپلکس در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است. توجه کنید که شش اتم دهنده در تشکیل پیوند یون فلزی دو والانسی درگیرند.

واکنش آنیون EDTA با یون فلز M^{n+} با معادله زیر تشریح می‌شود



ثابتهای تشکیل K_{MY} برای کمپلکسهای EDTA متداول در جدول ۱۴-۱ آمده است. توجه کنید که ثابت به تعادل شامل گونه Y^{4-} با یون فلزی اشاره دارد:



$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{(n-4)+}]}{[\text{M}^{n+}][\text{Y}^{4-}]}$$

۱۴ ب - ۳. محاسبات تعادلی شامل EDTA

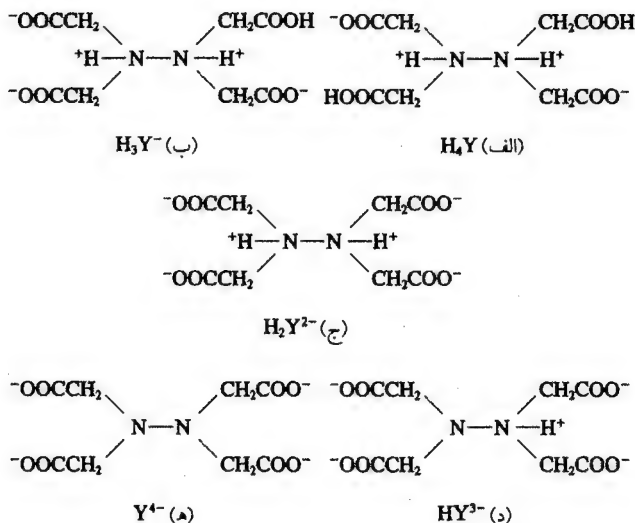
منحنی تیتراسیون واکنش کاتیون M^{n+} با EDTA شامل رسم pM در برابر حجم واکنشگر است.

نکته ۱-۱۴

گونه‌های موجود در محلولی از EDTA

هنگامی که EDTA در آب حل شود، مانند یک آمینواسید، نظیر گلیسین (نکته ۱-۳ را ببینید) رفتار می‌کند. مع‌ذالک در مورد EDTA، یک یون دوقطبی دوگانه تشکیل می‌شود که ساختار نشان داده‌شده در شکل ۳-۱۴ الف را دارد. توجه کنید که بار خالص روی این‌گونه صفر است و این‌گونه حاوی چهار پروتون اسیدی است که دو پروتون روی دو گروه کربوکسیل و دو پروتون دیگر روی دو گروه آمین قرار دارند. برای سادگی، معمولاً یون دوقطبی دوگانه را به صورت H_4Y فرمولبندی می‌کنیم که Y^{4-} یون کاملاً پروتون زرده شکل ۳-۱۴ هاست. اولین و دومین مرحله در فرایند تفکیک شامل از دست دادن پی در پی پروتون‌ها از دو گروه کربوکسیلیک اسید است؛ سومین و چهارمین مرحله شامل تفکیک گروه‌های آمین پروتون‌دار شده است. ساختار H_3Y^- ، H_2Y^{2-} ، HY^{3-} در شکل ۳-۱۴ ب، ج و د نشان داده شده است.

مقادیر pM به‌سهولت در مرحله اولیه یک تیتراسیون، با فرض اینکه غلظت تعادلی M^{n+} برابر غلظت تجزیه‌ای آن است که به نوبت خود به‌آسانی از داده‌های استوکیومتری به دست می‌آید، محاسبه می‌شود.



شکل ۳-۱۴. ساختار H_4Y و محصولات تفکیک آن

جدول ۱-۱۴ ثابتهای تشکیل کمپلکسهای EDTA*

کاتیون	K_{MY}	$\log K_{MY}$	کاتیون	K_{MY}	$\log K_{MY}$
Ag^+	2.1×10^7	۷.۳۲	Cu^{2+}	6.3×10^{18}	۱۸.۸۰
Mg^{2+}	4.9×10^8	۸.۶۹	Zn^{2+}	3.2×10^{16}	۱۶.۵۰
Ca^{2+}	5.0×10^{10}	۱۰.۷۰	Cd^{2+}	2.9×10^{16}	۱۶.۴۶
Sr^{2+}	4.3×10^8	۸.۶۳	Hg^{2+}	6.3×10^{21}	۲۱.۸۰
Ba^{2+}	5.8×10^7	۷.۷۶	Pb^{2+}	1.1×10^{18}	۱۸.۰۴
Mn^{2+}	6.2×10^{13}	۱۳.۷۹	Al^{3+}	1.3×10^{16}	۱۶.۱۳
Fe^{2+}	2.1×10^{14}	۱۴.۳۳	Fe^{3+}	1.3×10^{25}	۲۵.۰۱
Co^{2+}	2.0×10^{16}	۱۶.۳۱	V^{3+}	7.9×10^{25}	۲۵.۹۰
Ni^{2+}	4.2×10^{18}	۱۸.۶۲	Th^{4+}	1.6×10^{23}	۲۳.۲۲

* داده‌ها از مرجع [۲] گرفته شده است. ثابتهای در $20^\circ C$ و قدرت یونی ۰٫۱۰۰ اعتبار دارند.

محاسبه M^{n+} در و بعد از نقطه هم‌ارزی به استفاده از معادله ۱-۱۴ نیاز دارد. محاسبه در این ناحیه اگر pH نامعلوم و متغیر باشد، به علت اینکه هم $[MY^{(n-4)+}]$ و هم $[M^{n+}]$ وابسته به pH اند، مشکل و وقتگیر است. خوشبختانه تیتراسیونهای EDTA همیشه در محلولهایی انجام می‌شوند که برای جلوگیری از مزاحمتهای سایر کاتیونها یا برای اطمینان از رفتار رضایت‌بخش شناساگر، تا pH معلومی بافری می‌شوند. محاسبه $[M^{n+}]$ در محلول بافری شده حاوی EDTA، در صورتی که pH معلوم باشد، روشی نسبتاً سراسر است. در این محاسبه، از مقدار آلفا برای H_4Y استفاده شده است. به یاد آورید (بخش ۱۱ ه) که α_F برای H_4Y به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\alpha_F = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \quad (2-14)$$

که در آن c_T غلظت مولار کل EDTA کمپلکس نشده است:

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{1-}] + [H_4Y]$$

ثابت تشکیل مشروط

ثابت تشکیل مشروط یا مؤثر، ثابت تعادل وابسته به pH است که تنها در یک pH تک اعمال می‌شود. برای به دست آوردن ثابت مشروط تعادل نشان داده شده در معادله ۱-۱۴، $\alpha_F c_T$ از

معادله ۲-۱۴ را برای $[Y^{4-}]$ در رابطه ثابت تشکیل (معادله ۱-۱۴) جایگزین می‌کنیم:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \quad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][\alpha_F c_T]} \quad (3-14)$$

از ترکیب دو ثابت α_F و K_{MY} ، ثابت جدیدی به دست می‌آید:

$$K'_{MY} = \alpha_F K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \quad (4-14)$$

ثابتهای تشکیل مشروط به pH وابسته‌اند.

که در آن K_{MY} ، ثابت تشکیل مشروط، روابط تعادلی را تنها در pH ی که برای آن α_F اعمال پذیر است، تشریح می‌کند.

ثابتهای مشروط به سهولت محاسبه می‌شوند و طریقی ساده در اختیار قرار می‌گیرد که توسط آن غلظتهای تعادلی یون فلز و کمپلکس را می‌توان در نقطه هم‌ارزی و جایی که مقداری اضافی از واکنشگر کی‌لیت‌ساز حضور دارد، محاسبه کرد. توجه کنید که جایگزینی $[Y^{4-}]$ با c_T در رابطه ثابت تعادل محاسبات را بسیار ساده می‌کند، زیرا c_T به سهولت از استوکیومتری واکنش تعیین می‌شود، در حالی که $[Y^{4-}]$ تعیین نمی‌شود.

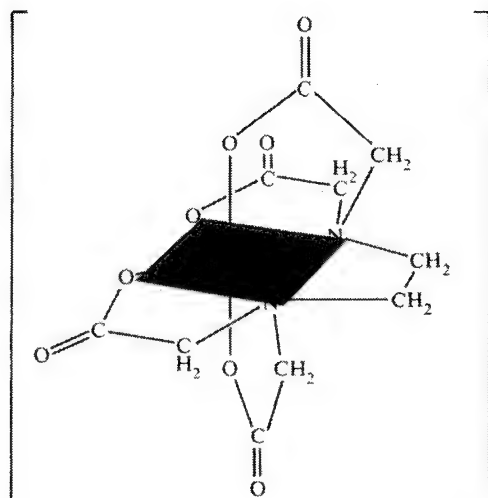
محاسبه مقادیر α_F برای محلولهای EDTA

رابطه‌ای برای محاسبه α_F در یک غلظت یون هیدروژن معین با استفاده از روش داده‌شده در بخش ۱۱ هـ (نکته ۴-۱۱) را ببینید) به دست می‌آید. لذا α_F برای EDTA عبارت است از

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+]^4 + K_1 [H^+]^3 + K_1 K_2 [H^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \quad (5-14)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{D} \quad (6-14)$$

که در آن K_1 ، K_2 ، K_3 و K_4 ، چهار ثابت تفکیک برای H_4Y و D مخرج معادله ۵-۱۴ است. α_F در مقادیر pH برگزیده در جدول ۲-۱۴ آمده است. توجه کنید که تنها حدود 4×10^{-12} درصد EDTA به صورت Y^{4-} در $pH = ۲$ حضور دارد. مثال ۱-۱۴ نشان می‌دهد که چگونه $[Y^{4-}]$ برای محلولی با pH معلوم محاسبه می‌شود.



شکل ۴-۱۴. ساختار کیلیت فلز EDTA/

جدول ۲-۱۴ مقادیر α_F برای EDTA در مقادیر pH برگزیده

α_4	pH	α_4	pH
4.8×10^{-4}	۷.۰	3.7×10^{-14}	۲.۰
5.4×10^{-3}	۸.۰	2.5×10^{-11}	۳.۰
5.2×10^{-2}	۹.۰	3.6×10^{-9}	۴.۰
3.5×10^{-1}	۱۰.۰	3.5×10^{-7}	۵.۰
8.5×10^{-1}	۱۱.۰	2.2×10^{-5}	۶.۰
9.8×10^{-1}	۱۲.۰		

مقادیر α_F برای سایر گونه‌های EDTA به طریق مشابهی به دست می‌آیند و عبارت‌اند از

$$\alpha_0 = [H^+]^4 / DK_1$$

$$\alpha_1 = K_1 K_2 [H^+]^2 / DK$$

$$\alpha_1 = K_1 [H^+]^3 / D$$

$$\alpha_F = K_1 K_2 K_3 [H^+] / D$$

مع‌ذالک تنها α_F برای رسم منحنی تیتراسیون لازم است.

در این فصل و فصلهای بعدی، برای سهولت H^+ را به عنوان نمادی مختصر برای H_3O^+ به کار می‌بریم؛ گهگاه به گونه نشان داده شده با H^+ به عنوان یون هیدروژن اشاره خواهیم کرد.

مثال ۱-۱۴

غلظت مولار Y^{4-} را در محلول EDTA $M 0.0200$ که تا pH برابر 10.00 بافري شده است محاسبه کنید.

در $pH = 10.00$ ، α_F برابر 0.35 است (جدول ۲-۱۴). لذا،

$$[Y^{4-}] = \alpha_F c_T = (0.35)(0.0200) = 7.0 \times 10^{-3} M$$

محاسبه غلظت کاتیون در محلولهای EDTA

مثال ۲-۱۴ نشان می دهد که چگونه غلظت کاتیون در محلولی از کمپلکس EDTA محاسبه می شود. مثال ۳-۱۴ این محاسبه را برای محلولی که حاوی EDTA اضافی است نشان می دهد.

مثال ۲-۱۴

غلظت تعادلی Ni^{2+} را در محلولی که غلظت تجزیه ای NiY^{2-} در آن $M 0.150$ است در pH (الف) و 3.0 (ب) محاسبه کنید. از جدول ۱-۱۴ داریم

$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \quad K_{MY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4.2 \times 10^{-18}$$

غلظت تعادلی NiY^{2-} برابر غلظت تجزیه ای کمپلکس منهای غلظت تلف شده توسط تفکیک است. دومی برابر غلظت تعادلی یون نیکل است. لذا،

$$[NiY^{2-}] = 0.150 - [Ni^{2+}]$$

چنانچه فرض کنیم $[Ni^{2+}] < 0.150$ ، فرضی که به علت ثابت تشکیل بزرگ کمپلکس کاملاً معتبر است، معادله بالا به صورت زیر ساده می شود،

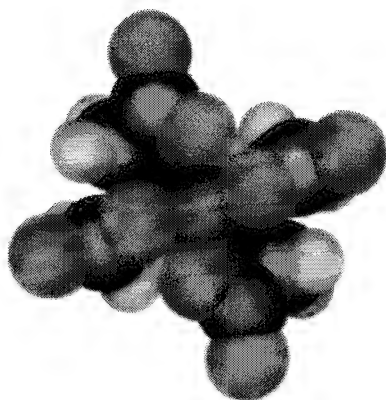
$$[NiY^{2-}] \cong 0.150$$

از آنجا که کمپلکس تنها منبع هم Ni^{2+} و هم گونه های EDTA است،

$$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

جایگزینی این تساوی در معادله ۴-۱۴، می دهد

$$K'_{MY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{MY}$$



الگوی ساختار فضایی NiY^{2-}

(الف) جدول ۲-۱۴ نشان می‌دهد که α_4 در $\text{pH} = ۳.۰$ برابر $۱۰^{-۱۱} \times ۲.۵$ است. جایگزینی این مقدار و غلظت NiY^{2-} در معادله K'_{MY} ، می‌دهد

$$\frac{۰.۱۵۰}{[\text{Ni}^{2+}]^2} = ۲.۵ \times ۱۰^{-۱۱} \times ۴.۲ \times ۱۰^{-۱۸} = ۱.۰۵ \times ۱۰^{-۸}$$

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{۱.۴۳ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱.۲ \times ۱۰^{-۵} \text{ M}$$

توجه کنید که طبق فرض، $۰.۱۵۰ < [\text{Ni}^{2+}]$.

فرض $[\text{Ni}^{2+}] < [\text{NiY}^{2-}]$ ، معتبر است.

(ب) در $\text{pH} = ۸.۰$ ، ثابت مشروط به مراتب بزرگتر است. لذا

$$K_{\text{MY}} = ۵.۴ \times ۱۰^{-۳} \times ۴.۲ \times ۱۰^{-۱۸} = ۲.۲۷ \times ۱۰^{-۱۶}$$

جایگزینی در معادله K'_{MY} و سپس نوآرایی، می‌دهد

$$[\text{Ni}^{2+}] = \sqrt{۰.۱۵۰ / (۲.۲۷ \times ۱۰^{-۱۶})} = ۸.۱ \times ۱۰^{-۱۰} \text{ M}$$

مثال ۳-۱۴

غلظت Ni^{2+} را در محلولی که از اختلاط ۵.۰ mL از ۵.۰۰ M Ni^{2+} با ۵.۰ mL از ۰.۳۰۰ M EDTA تهیه شده است، محاسبه کنید. این محلول تا $\text{pH} = ۳.۰$ بافری شده است.

در اینجا، محلول EDTA اضافی دارد و غلظت تجزیه‌ای کمپلکس توسط مقدار Ni^{2+} اولیه موجود تعیین می‌شود. لذا،

$$c_{NiY^{2-}} = 5.0 \times \frac{0.03000}{100} = 0.0150 M$$

$$c_{EDTA} = \frac{5.0 \times 0.0500 - 5.0 \times 0.0300}{100} = 0.0100 M$$

مجدداً بگذارید فرض کنیم که $[Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}]$ ، لذا

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}] \approx 0.0150$$

مجدداً فرض ما که $[Ni^{2+}] \ll [NiY^{2-}]$ ، معتبر است.

در این نقطه، غلظت کل EDTA کمپلکس نشده با مولاریته آن داده می‌شود

$$c_T = 0.0100 M$$

جایگزینی در معادله ۴-۱۴ می‌دهد

$$K'_{MY} = \frac{0.0150}{[Ni^{2+}] 0.0100} = \alpha_f K_{MY}$$

$$= 2.5 \times 10^{-11} \times 4.2 \times 10^{18} = 1.05 \times 10^8$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{0.0150}{0.0100 \times 1.05 \times 10^8} = 1.4 \times 10^{-8} M$$

۱۴ ب- ۴ رسم منحنیهای تیتراسیون EDTA

مثال ۴-۱۴ نشان می‌دهد که چگونه منحنی تیتراسیون یک یون فلز با EDTA از محلولی با pH ثابت به دست می‌آید.

مثال ۴-۱۴

منحنی (pCa به صورت تابعی از حجم EDTA) تیتراسیون mL 5.0 از Ca^{2+} 0.00500 M با EDTA 0.0100 M را در محلولی که تا pH ثابت 10.0 بافری شده است، به دست آورید.

محاسبه ثابت مشروط

ثابت تشکیل مشروط برای کمپلکس کلسیم / EDTA در $\text{pH} = 10$ از ثابت تشکیل کمپلکس جدول (۱-۱۴) و مقدار α برای EDTA در $\text{pH} = 10$ (جدول ۲-۱۴) به دست می آید. لذا، جایگزینی معادله ۴-۱۴ می دهد

$$K'_{\text{CaY}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{\text{CaY}}$$

$$= 0.35 \times 5.0 \times 10^{10} = 1.75 \times 10^{10}$$

مقادیر قبل از نقطه هم ارزی برای pCa

قبل از رسیدن به نقطه هم ارزی، ثابت تعادل Ca^{2+} برابر مجموع کاتیون اضافی واکنش نکرده و کاتیون حاصل از تفکیک کمپلکس است که دومی از نظر عددی برابر c_T است. معمولاً می توان فرض کرد که c_T نسبت به غلظت تجزیه ای یون کلسیم کمپلکس نشده کوچک است. لذا، مثلاً بعد از افزایش ۱۰۰ mL واکنشگر،

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{5.0 \times 0.00500 - 1.0 \times 0.0100}{6.0} + c_T \approx 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pCa} = -\log 2.5 \times 10^{-3} = 2.60$$

سایر داده های قبل از نقطه هم ارزی به همین طریق به دست می آید.

pCa در نقطه هم ارزی

به کارگیری روش نشان داده شده در مثال ۲-۱۴، ابتدا غلظت تجزیه ای CaY^{2-} به دست می آید:

$$c_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{5.0 \times 0.00500}{5.0 + 2.5} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ M}$$

تنها منبع یونهای Ca^{2+} تفکیک این کمپلکس است. همچنین باید در نظر داشت که غلظت یون کلسیم باید برابر مجموع غلظت یونهای EDTA کمپلکس نکرده، c_T ، باشد. لذا

$$[\text{Ca}^{2+}] = c_T$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = 0.00333 - [\text{Ca}^{2+}] \approx 0.00333 \text{ M}$$

جایگزینی در رابطه ثابت تشکیل مشروط می دهد

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}] c_T} = \frac{0.00333}{[Ca^{2+}]^2} = 1.75 \times 10^{-10}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0.00333}{1.75 \times 10^{-10}}} = 4.36 \times 10^{-7} M$$

$$pCa = -\log 4.36 \times 10^{-7} = 6.36$$

pCa بعد از نقطه هم‌ارزی،

بعد از نقطه هم‌ارزی، غلظت‌های تجزیه‌ای CaY^{2-} و EDTA مستقیماً از داده‌های استوکیومتری به دست می‌آیند. سپس محاسبه‌ای مشابه محاسبه در مثال ۳-۱۴ انجام می‌شود. لذا، بعد از افزایش ۳۵۰ mL واکنشگر،

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{0.005 \times 0.00500}{0.005 + 350} = 2.94 \times 10^{-3} M$$

$$c_{EDTA} = \frac{350 \times 0.0100 - 0.005 \times 0.00500}{850} = 1.18 \times 10^{-3} M$$

به طور تقریب می‌توان نوشت

$$[CaY^{2-}] = 2.94 \times 10^{-3} - [Ca^{2+}] \approx 2.94 \times 10^{-3}$$

$$c_T = 1.18 \times 10^{-3} + [Ca^{2+}] \approx 1.18 \times 10^{-3} M$$

و جایگزینی در رابطه ثابت تشکیل مشروط می‌دهد

$$K'_{CaY} = \frac{2.94 \times 10^{-3}}{[Ca^{2+}] \times 1.18 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{10}$$

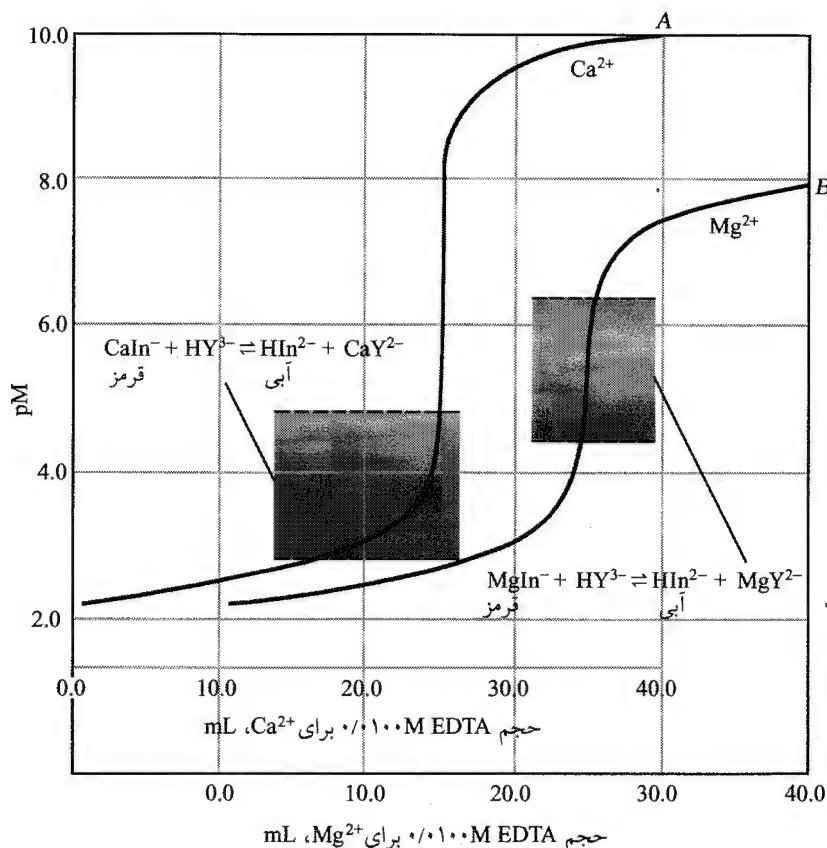
$$[Ca^{2+}] = \frac{2.94 \times 10^{-3}}{1.18 \times 10^{-3} \times 1.75 \times 10^{10}} = 1.42 \times 10^{-10}$$

$$pCa = -\log 1.42 \times 10^{-10} = 9.85$$

به‌وضوح تقریب معتبر است.

سایر داده‌های بعد از نقطه هم‌ارزی را به همین طریق محاسبه می‌کنیم.

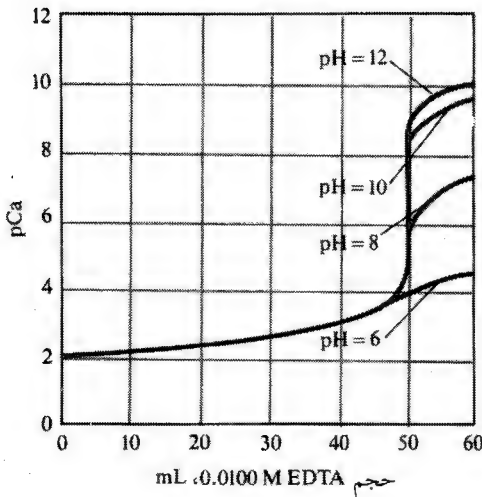
منحنی A در شکل ۵-۱۴ نموداری از داده‌ها برای تیتراسیون در مثال ۴-۱۴ است. منحنی B منحنی تیتراسیون محلولی از یون منیزیم در شرایط یکسان است. ثابت تشکیل کمپلکس EDTA-منیزیم کوچکتر از ثابت تشکیل کمپلکس کلسیم است. در نتیجه، واکنش یون کلسیم با



شکل ۵-۱۴. منحنیهای تیتراسیون EDTA برای ۵۰.۰۰ mL از Ca^{2+} ۰.۰۰۵۰۰ M (برای K' برای CaY^{2-} برابر است با 1.75×10^{10}) و Mg^{2+} (برای K' برای MgY^{2-} برابر است با 1.72×10^8) در $\text{pH} = 10.0$. نواحی سایه‌دار گستره تغییر رنگ سیاه اریوکروم T را نشان می‌دهد.

EDTA کاملتر است و تغییرات بزرگی در تابع p - در ناحیه نقطه هم‌ارزی مشاهده می‌شود. این اثر مشابه اثری است که قبلاً برای تیتراسیونهای رسوبی و خنثی شدن مشاهده کرده‌ایم.

شکل ۶-۱۴ منحنیهای تیتراسیون یون کلسیم را در محلولهایی که تا ترازهای مختلف pH بافری شده‌اند در اختیار می‌گذارد. به یاد آورید که α_4 و بنابراین K'_{CaY} با کاهش pH ، کوچکتر می‌شوند. ثابت تعادل نامناسبتر به تغییرات کوچکتری در pCa در ناحیه هم‌ارزی منجر می‌شود. از شکل ۶-۱۴ واضح است که یک نقطه پایانی کافی در تیتراسیون کلسیم به pH حدود ۸ یا بیشتر نیاز دارد. ولی به طوری که در شکل ۷-۱۴ نشان داده شده است، کاتیونهای با ثابتهای تشکیل بزرگتر، نقاط پایانی خوبی حتی در محیطهای اسیدی در اختیار می‌گذارند. شکل ۸-۱۴ حداقل pH مجاز برای یک نقطه پایانی رضایت‌بخش در تیتراسیون یونهای فلزی مختلف را در



شکل ۱۴-۶. تأثیر pH بر تیتراسیون Ca^{2+} ، ۰.۰۱۰۰ M EDTA با ۰.۰۱۰۰ M

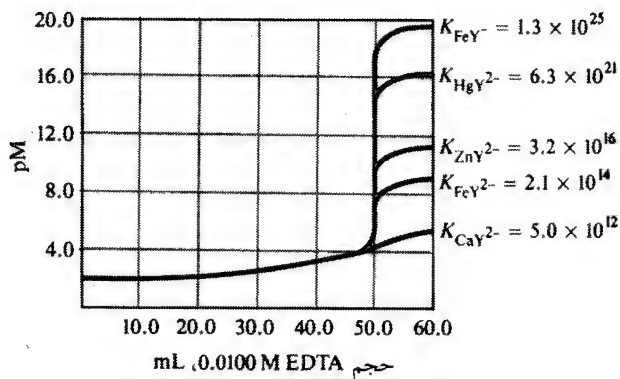
غیاب عوامل کمپلکس ساز رقابتی نشان می دهد. توجه کنید که محیط اسیدی متوسط برای بسیاری از کاتیونهای فلزات سنگین دووالانسی رضایت بخش است و یک محیط اسیدی قوی می تواند در تیتراسیون یونهایمانند آهن (III) و ایندیم (III) به کار برده شود.

نقاط پایانی برای تیتراسیونهای EDTA با کاهش pH کمتر تیز می شوند، زیرا واکنش تشکیل کمپلکس در این شرایط ناقص تر است.

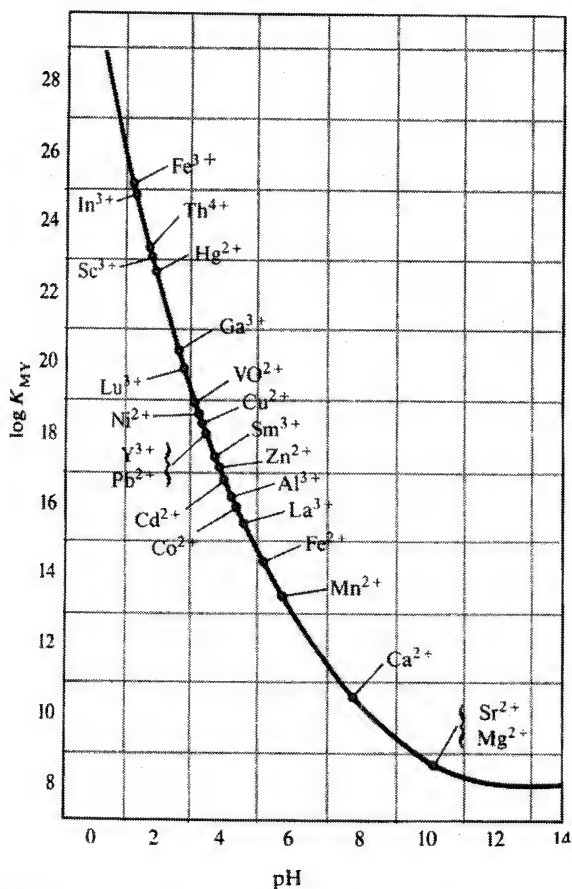
شکل ۱۴-۸ نشان می دهد که اکثر کاتیونهای با بار ۳+ و ۴+ را می توان در محلول کاملاً اسیدی تیترا کرد.

۱۴ ب-۵. تأثیر سایر عوامل کمپلکس ساز بر منحنیهای تیتراسیون EDTA

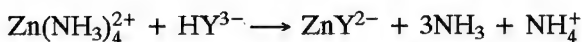
بسیاری از کاتیونها در pH لازم برای تیتراسیون آنها با EDTA، رسوبات اکسید آبدار تشکیل می دهند. هنگامی که با این مسئله مواجه می شویم، یک عامل کمپلکس ساز کمکی لازم است تا کاتیون را در محلول نگه دارد. مثلاً، Zn(II) معمولاً در محیطی تیترا می شود که غلظت نسبتاً زیادی از آمونیاک و آمونیوم کلرید دارد. این گونه ها محلول را تا pH ای بافری می کنند که واکنش کامل بین کاتیون و تیترا را ممکن می سازد؛ علاوه بر این، آمونیاک با Zn(II) کمپلکسی تشکیل می دهد و از تشکیل روی هیدروکسید کم محلول در مراحل اولیه تیتراسیون جلوگیری می کند. توصیف نسبتاً واقعی واکنش به صورت زیر است



شکل ۷-۱۴. منحنیهای تیتراسیون برای ۵۰.۰ mL از محلول کاتیونهای ۰.۰۱۰۰ M در pH = ۶.۰



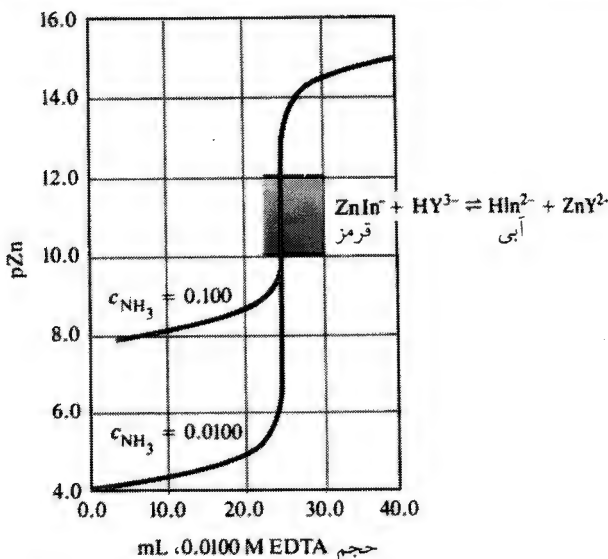
شکل ۸-۱۴. مینیمم pH لازم برای تیتراسیون کاتیونهای مختلف با EDTA [۴]



محلول همچنین حاوی گونه‌های دیگر روی / آمونیاک مانند $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ، $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ و $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ است. محاسبه pZn در محلولی که حاوی آمونیاک است باید این گونه‌ها را در نظر گیرد [۳]. به طور کیفی، کمپلکس شدن یک کاتیون توسط یک عامل کمپلکس ساز کمکی باعث می‌شود تا pM قبل از نقطه هم‌ارزی بیشتر از محلول مشابه بدون چنین واکنشگری باشد.

اغلب، عوامل کمپلکس ساز کمکی را باید در تیتراسیونهای EDTA به کار برد تا از رسوب کردن آنالیت به صورت اکسیدهای آبدار جلوگیری کنند. این گونه واکنشگرها باعث می‌شوند نقطه پایانی تیزی کمتری داشته باشد.

شکل ۹-۱۴ دو منحنی نظری برای تیتراسیون روی (II) با EDTA را در $\text{pH} = 9.00$ نشان می‌دهد. غلظت تعادلی آمونیاک 0.100 M برای یک تیتراسیون و 0.0100 M برای دیگری بود. توجه کنید که حضور آمونیاک تغییر در pZn را نزدیک نقطه هم‌ارزی کاهش می‌دهد. به این دلیل، غلظت عوامل کمپلکس ساز کمکی را باید همیشه در حداقل لازم برای جلوگیری از رسوب کردن آنالیت نگه داشت. توجه کنید که عامل کمپلکس ساز کمکی در بعد از نقطه هم‌ارزی تأثیری بر pZn ندارد. از طرف دیگر، به یاد داشته باشید که α_f و لذا pH نقش مهمی را در

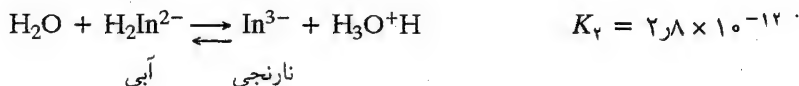
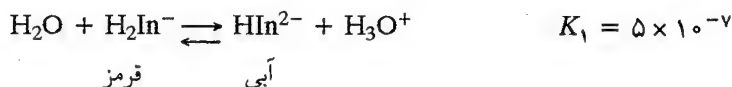


شکل ۹-۱۴. تأثیر غلظت آمونیاک بر نقطه پایانی بر تیتراسیون 50.0 mL از $0.00500 \text{ M Zn}^{2+}$ محلولها در $\text{pH} = 9.00$ بافری شدند. ناحیه سایه دار گستره تغییر رنگ سیاه اریوکروم T را نشان می‌دهد.

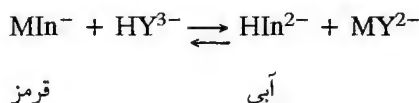
مشخص کردن این قسمت از منحنی تیتراسیون (شکل ۱۴-۶) بازی می کنند.

۱۴ ب ۶. شناساگرها برای تیتراسیونهای EDTA

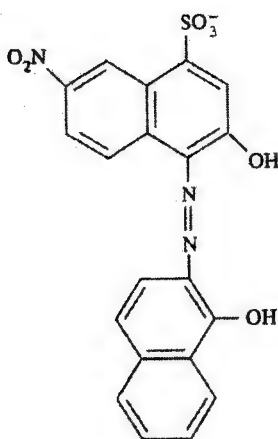
رالی و بارنارد [۵] حدود ۲۰۰ ترکیب آلی را که به عنوان شناساگر برای تیتراسیون یونهای فلزی با EDTA بررسی کرده اند. به طور کلی، این شناساگرها رنگینه های آلی هستند که با یونهای فلزی در گستره معینی از pM کی لیت رنگی تشکیل می دهند که مشخصه کاتیون و رنگینه خاص است. کمپلکسها اغلب پررنگ اند و در غلظتهای در گستره 10^{-6} تا $10^{-7} M$ با چشم قابل رؤیت اند. سیاه اریوکروم T یک شناساگر یون فلزی نوعی است که در تیتراسیون چند کاتیون متداول به کار برده شده است. به طوری که در شکل ۱۴-۱۰ نشان داده شده است، این ترکیب حاوی یک گروه سولفونیک اسید است که به طور کامل در آب تفکیک می شود و دو گروه فتولی است که تنها به طور جزئی تفکیک می شوند. رفتار آن به صورت یک اسید ضعیف با معادلات زیر تشریح می شود:



توجه کنید که اسیدها و بازهای مزدوج آنها رنگهای متفاوتی دارند. لذا، سیاه اریوکروم T به عنوان یک شناساگر اسید / باز و همچنین یک شناساگر یون فلزی رفتار می کند. کمپلکسهای فلزی سیاه اریوکروم T قرمزند و H_2In^{-} نیز چنین است. لذا، برای آشکارسازی یون فلزی لازم است pH تا ۷ یا بالاتر تنظیم شود، به نحوی که شکل آبی گونه HIn^{2-} در غیاب یون فلزی گونه غالب باشد. تا نقطه هم ارزی در تیتراسیون، شناساگر با یون فلز اضافی کمپلکس می دهد و لذا محلول قرمز است. با اولین مقدار جزئی اضافی از EDTA، در اثر واکنش زیر محلول آبی می شود



سیاه اریوکروم T کمپلکسهای قرمزی با بیش از دو دوجین یونهای فلزی تشکیل می دهد، ولی تشکیل ثابت تنها عدد برای آشکارسازی نقطه پایانی مناسب است. گستره تغییر رنگ برای منیزیم و کلسیم روی منحنیهای تیتراسیون در شکل ۱۴-۵ نشان داده شده است. شناساگر



شکل ۱۴-۱۰. سیاه اریوکروم T

به وضوح برای تیتراسیون منیزیم و روی آرمانی است (شکل ۱۴-۹)؛ ولی برای کلسیم به طور کامل رضایت بخش نیست.

محدودیت سیاه اریوکروم T این است که محلولها در اثر ایستادن به کندی تجزیه می شوند؛ سردسازی این فرایند را کند می کند. ادعا شده است که محلولهای کالماگیت: شناساگری که رفتار آن برای تمام اهداف عملی با سیاه اریوکروم T یکسان است، این عیب را ندارند. بسیاری شناساگرهای فلزی دیگر برای تیتراسیون با EDTA ابداع شده اند [۶]. برعکس سیاه اریوکروم T، برخی از این شناساگرها را می توان در محیطهای اسیدی قوی به کار برد.

۱۴ ب - ۷. انواع تیتراسیونهای EDTA

روش تیتراسیون مستقیم

تقریباً ۴۰ کاتیون را می توان توسط تیتراسیون مستقیم با محلولهای استاندارد EDTA با استفاده از شناساگرهای یون فلزی تعیین کرد [۷]. اغلب، کاتیونها را می توان با تیتراسیون مستقیم حتی زمانی که شناساگر رضایت بخشی برای آنها فراهم نیست، تعیین کرد. مثلاً، شناساگرهای یون کلسیم به اندازه شناساگرهای یون منیزیم رضایت بخش نیستند. مع ذلک، با وارد کردن مقدار کمی از منیزیم کلرید به درون محلول EDTA، می توان کلسیم را با تیتراسیون مستقیم تعیین کرد. سپس تیتراسیون با شناساگر سیاه اریوکروم T انجام می شود. طی مراحل اولیه تیتراسیون، یونهای کلسیم جایگزین یونهای منیزیم از EDTA می شوند، زیرا کی لیت کلسیم به طور قابل توجهی پایدارتر از کمپلکس منیزیم است. بعد از اینکه یونهای کلسیم به طور کامل کمپلکس

شدند، در این حال EDTA مجدداً با یونهای منیزیم ترکیب می شود و در نهایت یک نقطه پایانی سیاه اریوکروم T به دست می دهد. برای استفاده از این روش، لازم است EDTA حاوی منیزیم در برابر سدیم کربنات استاندارد، استاندارد شود.

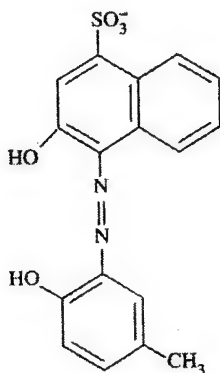
روشهای تیتراسیون مستقیم با یک شناساگر یون فلزی ساده ترین و آسانترین روشها هستند.

تیتراسیون مستقیم همچنین برای تعیین آن یونهای فلزی به کار برده می شود که برای آنها الکترودهای یونی ویژه ای موجود نیست. الکترودهای از این نوع در بخش ۱۸ د بحث می شوند.

روشهای تیتراسیون معکوس

روشهای تیتراسیون معکوس برای تعیین کاتیونهایی مفیدند که کمپلکسهای EDTA پایدار تشکیل می دهند و برای آنها شناساگر رضایت بخشی موجود نیست. روش همچنین برای کاتیونهایی مفید است که با EDTA به کندی واکنش می دهند. مقدار اضافی معلومی از محلول استاندارد EDTA به محلول آنالیت اضافه می شود. بعد از کامل شدن واکنش، EDTA اضافی محلول استاندارد از کلسیم یا روی تا نقطه پایانی سیاه اریوکروم T یا کالماگیت تیتراسیون معکوس می شود [۸]. برای اینکه این روش کار مؤثر باشد، ثابت تشکیل کی لیت آنالیت باید بزرگتر از ثابت تشکیل کی لیت منیزیم یا روی باشد.

تیتراسیون معکوس همچنین برای تجزیه نمونه هایی حاوی آنیونهایی مفید است که در شرایط لازم برای کمپلکس شدن رضایت بخش، رسوبات کم محلولی با آنالیت تشکیل می دهند. در اینجا، EDTA اضافی از تشکیل رسوب جلوگیری می کند.

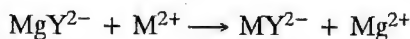


شکل ۱۴-۱۱. کالماگیت

تیتراسیونهای جانشینی هنگامی به کار می‌روند که شناساگری برای آنالیت فراهم نباشد.

روشهای جانشینی

در تیتراسیونهای جانشینی، مقدار اضافی نامعلومی از یک محلول حاوی کمپلکس منیزیم - EDTA یا روی - EDTA به محلول آنالیت اضافه می‌شود. در صورتی که آنالیت کمپلکس پایدارتری در مقایسه با منیزیم یا روی تشکیل دهد، واکنش جانشینی زیر انجام می‌شود:



که در آن M^{2+} نماینده کاتیون آنالیت است. منیزیم یا روی آزاد شده با محلول استاندارد EDTA تیترا می‌شود.

روشهای جانشینی هنگامی مفیدند که شناساگر رضایت بخشی برای یون فلزی مورد اندازه گیری در دسترس نباشد.

۱۴ ب - ۸. قلمرو تیتراسیونهای EDTA

تیتراسیونهای کمپلکس سنجی با EDTA در تعیین عملاً هر کاتیون فلزی به استثنای یونهای فلزات قلیایی به کار برده شده است. از آنجا که EDTA با اکثر کاتیونها کمپلکس می‌دهد، در نگاه اول چنین به نظر می‌رسد که واکنشگر فاقد گزینش پذیری است. ولی در واقع، با تنظیم pH می‌توان کنترل قابل توجهی روی تداخلها داشت. مثلاً، کاتیونهای سه‌والانسی را معمولاً می‌توان با نگره داشتن محلول در pH حدود ۱ بدون تداخل گونه‌های دو‌والانسی تیترا کرد (شکل ۱۴-۸). در این pH، کی‌لیتهای دو‌والانسی پایدار به میزان قابل توجهی تشکیل نمی‌شوند، ولی یونهای سه‌والانسی به طور کمی کمپلکس می‌دهند.

به همین نحو، یونهای مانند کادمیم و روی که کی‌لیتهای پایدارتری در مقایسه با منیزیم با EDTA تشکیل می‌دهند، می‌توانند با بافری کردن مخلوط تا $\text{pH} = 7$ قبل از تیتراسیون، در حضور آخری تعیین شوند. سیاه اریوکروم T به عنوان شناساگر برای نقطه پایانی کادمیم یا روی بدون تداخل منیزیم عمل می‌کند، زیرا کی‌لیت شناساگر با منیزیم در این pH تشکیل نمی‌شود. در نهایت، تداخل یک کاتیون خاص را می‌توان با افزودن یک عامل پوشاننده مناسب، یک لیگاند کمکی به طور ترجیحی کمپلکسهای بسیار پایداری با مزاحم بالقوه تشکیل می‌دهد، حذف کرد [۹]. مثلاً، یون سیانید اغلب به عنوان عامل پوشاننده به کار می‌رود تا تیتراسیون منیزیم و کلسیم را در حضور یونهایی مانند کادمیم، کبالت، مس، نیکل، روی و پادلادیم ممکن سازد. تمام یونهای آخری کمپلکسهای به حد کافی پایداری تشکیل می‌دهند تا از واکنش با EDTA جلوگیری کنند. نکته ۱۴-۲ نشان می‌دهد که چگونه واکنشگرهای پوشاننده و عریان ساز

برای بهبود گزینش پذیری واکنشهای EDTA به کار می‌روند.

عامل پوشاننده عامل کمپلکس سازی است که به طور گزینشی با یک جزء سازنده در یک محلول واکنش می‌دهد و بدین نحو از تداخل جزء سازنده در تجزیه جلوگیری می‌کند.

۱۲-۹. تعیین منحنی آب

از نظر تاریخی، «منحنی» آب برحسب ظرفیت کاتیونهای در آب برای جانشینی یونهای سدیم یا پتاسیم در صابونها و تشکیل محصولات کم محلول تعریف می‌شد. اکثر کاتیونهای چندباری این خاصیت نامطلوب را دارند. مع ذالک، در آب معدنی، غلظت یونهای کلسیم و منیزیم در مقایسه با هر یون فلزی دیگری بسیار زیادتر است. در نتیجه، امروزه منحنی برحسب غلظت کلسیم کربناتی که هم‌ارز کل غلظت تمام کاتیونهای چند والانس موجود در نمونه است، تعریف می‌شود.

آب سخت حاوی یونهای کلسیم، منیزیم و فلزات سنگینی است که رسوباتی با صابون (ولی نه شوینده‌ها) تشکیل می‌دهند.

تعیین سختی یک آزمون تجزیه‌ای مفید است که معیاری از کیفیت آب برای مصارف خانگی و صنعتی در اختیار می‌گذارد. آزمون به‌ویژه در صنعت مهم است، زیرا هنگامی که آب سخت گرما داده شود، کلسیم کربنات که دیگ بخار و لوله‌ها را مسدود می‌کند، رسوب می‌دهد. سختی آب معمولاً با تیتراسیون با EDTA بعد از اینکه نمونه تا $\text{pH} = 10$ بافوری شد تعیین می‌شود. منیزیم که کمپلکس EDTA با کمترین پایداری را در مقایسه با تمام کاتیونهای چند والانس متداول در نمونه‌های آب نوعی تشکیل می‌دهد، تیتراً نمی‌شود تا اینکه واکنشگر کافی برای کمپلکس شدن تمام کاتیونهای دیگر در نمونه اضافه شود. بنابراین، یک شناساگر یون منیزیم مانند کالماگیت یا سیاه اریوکروم T می‌تواند به عنوان شناساگر در تیتراسیونهای سختی آب به کار برده شود. اغلب غلظت کمی از کی لیت منیزیم / EDTA به بافر یا تیتراً اضافه می‌شود تا از حضور یونهای منیزیم کافی برای عمل رضایت بخش شناساگر اطمینان حاصل شود.

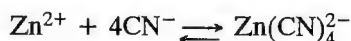
کیت‌های آزمایشی برای تعیین سختی آب مصارف خانگی به طور تجارتي موجودند. یک کیت متشکل است از یک ظرف مدرج که حاوی حجم معینی آب است، یک وسیله ملاقه مانند برای افزایش مقدار معینی از یک مخلوط بافر جامد، یک محلول شناساگر و یک بطری EDTA استاندارد که به یک قطره‌چکان مجهز است. قطرات واکنشگر استاندارد لازم که رنگ را تغییر

می دهند، شمارش می شوند. غلظت محلول EDTA معمولاً به نحوی است که یک قطره متناظر است با یک دانه (حدود ۰.۰۶۵g) کلسیم کربنات به ازای گالن آب.

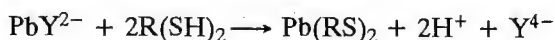
نکته ۱۴-۲

چگونه می توان عوامل پوشاننده و عریان ساز را برای افزایش گزینش پذیری تیتراسیونهای EDTA به کار برد

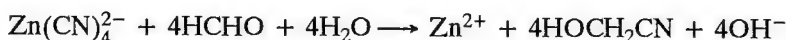
سرب، منیزیم و روی را می توان در یک نمونه تک با دو تیتراسیون با EDTA استاندارد و یک تیتراسیون با Mg^{2+} استاندارد تعیین کرد. ابتدا نمونه را با مقداری اضافی از NaCN مورد عمل قرار می دهند که Zn^{2+} را می پوشاند و از واکنش آن با EDTA جلوگیری می کند.



سپس Pb^{2+} و Mg^{2+} با EDTA استاندارد تیترو می شوند. بعد از رسیدن به نقطه هم ارزی، محلولی از عامل کمپلکس ساز بال (۲-۳-دی-مرکاپتو-۱-پروپانول، $(CH_2SHCH_2SHCH_2OH)$ که آن را با $R(SH)_2$ نشان می دهیم، به محلول اضافه می شود. این لیگاند دو دندانه به طور گزینشی واکنش می دهد تا کمپلکس با Pb^{2+} را که به مراتب پایدارتر از PbY^{2-} است، تشکیل دهد:



سپس Y^{4-} آزاد شده را با محلول استاندارد Mg^{2+} تیترو می کند. در نهایت روی را با افزایش فرمالدهید عریان می سازند.



سپس Zn^{2+} آزاد شده را با محلول استاندارد EDTA تیترو می کنند. فرض کنید که تیتراسیون اولیه Mg^{2+} و Pb^{2+} به ۴۲.۲۲ mL از EDTA ۰.۰۲۰۶۴ M نیاز دارد. تیتراسیون Y^{4-} آزاد شده توسط بال ۱۹.۳۵ mL از Mg^{2+} ۰.۰۷۶۵۷ M مصرف می کند. در نهایت، بعد از افزایش فرمالدهید، Zn^{2+} با EDTA ۲۸.۶۳ mL از EDTA تیترو می شود. درصد سه عنصر را در صورتی که ۰.۴۰۸۵g از نمونه مصرف شده باشد، محاسبه کنید.

تیتراسیون اول تعداد میلی مولهای Pb^{2+} و Mg^{2+} موجود را مشخص می سازد.

یعنی

$$(Pb^{2+} + Mg^{2+}) \text{ تعداد میلی مولهای } = 42.22 \times 0.02064 = 0.87142$$

تیتراسیون دوم تعداد میلی مولهای Pb^{2+} را به دست می دهد لذا،

$$Pb^{2+} \text{ تعداد میلی مولهای } = 19.35 \times 0.007657 = 0.14816$$

$$Mg^{2+} \text{ تعداد میلی مولهای } = 0.87142 - 0.14816 = 0.72326$$

در نهایت از تیتراسیون سوم خواهیم داشت

$$Zn^{2+} \text{ تعداد میلی مولهای } = 28.63 \times 0.02064 = 0.59092$$

برای به دست آوردن درصدها می توان نوشت،

$$\frac{0.14816 \text{ mmol Pb} \times 0.2072 \text{ g Pb/mmol Pb}}{0.4085 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 75.15\% \text{ Pb}$$

$$\frac{0.72326 \text{ mmol Mg} \times 0.24305 \text{ g Mg/mmol Mg}}{0.4085 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 43.03\% \text{ Mg}$$

$$\frac{0.59092 \text{ mmol Zn} \times 0.06539 \text{ g Zn/mmol Zn}}{0.4085 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 94.59\% \text{ Zn}$$

۱۴.ج. سؤالات و مسائل

۱-۱۴. موارد زیر را تعریف کنید.

* (الف) کی لیت

(ب) عامل کی کیت ساز چهار دندانهای

* (ج) لیگاند

(د) عدد کوئوردیناسیون

* (ه) ثابت تشکیل مشروط

(و) NTA

* (ز) منحنی آب

(ح) تیتراسیون جانشینی EDTA

* ۲-۱۴. سه روش کلی برای انجام تیتراسیونهای با EDTA را تشریح کنید. مزیت هر کدام

چیست؟

۳-۱۴. چرا لیگاندهای چند دندانهای بر لیگاندهای تک دندانهای برای تیتراسیونهای

کمپلکس سنجی ترجیح داده می‌شوند؟

۴-۱۴. معادلات شیمیایی و رابطه ثابتهای تعادل را برای تشکیل مرحله‌ای ترکیبات زیر بنویسید.



۵-۱۴* چگونگی ارتباط ثابتهای تشکیل مرحله‌ای و کلی را توضیح دهید.

۶-۱۴. یک روش کمپلکس سنجی برای تعیین اجزای سازنده منفرد و در یک محلول حاوی Mg^{2+} ، Zn^{2+} ، In^{3+} پیشنهاد کنید.

۷-۱۴. چرا اغلب مقدار کمی از MgY^{2-} به گونه آبی که قرار است برای سختی تیترا شود، می‌افزایند؟

۸-۱۴* محلولی از EDTA توسط حل کردن ۳٫۸۵۳ g از $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ خالص و خشک شده در آب کافی جهت تولید ۱۰۰۰ L تهیه شد. در صورتی که حل شده حاوی ۳٪ رطوبت اضافی باشد، غلظت مولار آن را محاسبه کنید.

۹-۱۴ محلولی توسط حل کردن حدود ۳٫۰ g از $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در تقریباً ۱ L آب و استاندارد کردن در برابر حجمهای ۵۰٫۰۰ میلی لیتری از Mg^{2+} ۰٫۰۴۵۱۷ M تهیه شد. تیتراسیون به متوسط ۳۲٫۲۲ mL نیاز داشت. غلظت مولار EDTA را محاسبه کنید.

۱۰-۱۴. حجم لازم EDTA ۰٫۰۵۰۰ M برای تیتراسیونهای زیر را محاسبه کنید.

* (الف) ۲۶٫۳۷ mL از ۰٫۰۷۴۱ M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

(ب) Ca در ۰٫۲۱۴۵ g از CaCO_3

* (ج) Ca در ۰٫۴۳۹۷ g از یک گونه طبیعی که ۸۱٫۴٪ بروشیت $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ دارد.

(د) Mg در ۰٫۲۰۸۰ g از نمونه هیدرومگنیزیت، $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (۳۶۵٫۳ g/mol)

* (ه) Ca و Mg در نمونه ۰٫۱۵۵۷ گرمی که ۹۲٫۵٪ دولومیت (۱۸۴٫۴ g/mol) $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ دارد.

۱۱-۱۴* محلولی حاوی ۱٫۶۹۴ mg از CoSO_4 (۱۵۵٫۰ g/mol) در میلی لیتر است. موارد زیر را محاسبه کنید.

(الف) حجم EDTA ۰٫۰۸۶۴۰ M مورد نیاز برای تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از این محلول را.

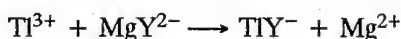
(ب) حجم Zn^{2+} ۰٫۰۹۴۵۰ M لازم برای تیتراسیون واکنشگر اضافی را بعد از

افزایش ۵۰۰ mL از ۰.۰۰۸۶۴۰ M EDTA به ۲۵۰۰ mL از این محلول.
(ج) حجم ۰.۰۰۸۶۴۰ M EDTA لازم برای تیتراسیون Zn^{2+} جانشین شده توسط Co^{2+} را متعاقب افزایش مقدار اضافی نامعلومی از ZnY^{2-} به ۲۵۰۰ mL از محلول $CoSO_4$ و اکشن چنین است:



* ۱۴-۱۲ Zn در نمونه ۷۵۵۶ گرمی از گردپا با ۲۷ mL ۲۱ M EDTA ۰.۱۶۴۵ تیترا شد.
درصد Zn در نمونه را محاسبه کنید.

۱۴-۱۳ Cr آبکاری روی یک سطح که 400×300 cm اندازه گیری شد، در HCl حل گردید. تا pH مناسب تنظیم و سپس ۱۵۰۰ mL از ۰.۱۷۶۸ M EDTA اضافه شد. واکنشگر اضافی برای تیتراسیون معکوس با 0.08120 M Cu^{2+} به ۴۳۰ mL نیاز داشت. وزن میانگین Cr روی هر سانتیمتر مربع سطح را محاسبه کنید.
* ۱۴-۱۴ TL در نمونه ۹۷۶ گرمی از مرگ موش به حالت سه والانس اکسید شد و با اضافی نامعلومی از محلول EDTA/Mg مورد عمل قرار گرفت. واکنش:



تیتراسیون Mg^{2+} آزاد شده به ۱۳۳۴ mL از ۰.۳۵۶۰ M EDTA نیاز داشت.
درصد $(50.48 \text{ g/mol}) Ti_2SO_4$ در نمونه را محاسبه کنید.

۱۴-۱۵ محلولی از EDTA توسط حل کردن تقریباً ۴ g از نمک دی سدیم در تقریباً ۱ L آب تهیه شد. یک متوسط ۴۲۳۵ میلی لیتری از این محلول برای تیتراسیون ۵۰۰ mL از استاندارد که حاوی ۰.۷۶۸۲ g از $MgCO_3$ در لیتر بود، لازم شد. تیتراسیون ۲۵۰۰ mL از آب معدنی در $pH = 10$ به ۱۸۸۱ mL از محلول EDTA نیاز داشت. ۵۰۰ mL از آب معدنی به شدت قلیایی شد تا منیزیم به صورت $Mg(OH)_2$ رسوب کند. تیتراسیون با یک شناساگر ویژه کلسیم به ۳۱۵۴ mL از محلول EDTA نیاز داشت. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) مولاریته محلول EDTA را

(ب) ppm $CaCO_3$ در آب معدنی را

(ج) ppm $MgCO_3$ در آب معدنی را

* ۱۴-۱۶ ۵۰۰ mL از یک محلول حاوی آهن (II) و آهن (III) هنگامی که در $pH = 2$ و در $pH = 6$ تیترا شد، به ترتیب به ۱۳۷۳ mL و ۲۹۶۲ mL از EDTA ۰.۱۲۰۰ M نیاز داشت. غلظت مولار را بر حسب قسمت در میلیون هر حال شده بیان کنید.

۱۷-۱۴. یک نمونه اوره ۲۴ ساعتی تا ۲۰۰۰ L رقیق شد. بعد از اینکه محلول تا $\text{pH} = 10$ بافری شد، ۱۰۰۰ mL با ۲۶٫۸۱ mL از ۰٫۰۳۴۷۴ M EDTA نیاز داشت. کلسیم در نمونه ۱۰۰۰ میلی لیتری دیگر به صورت $\text{CaC}_2\text{O}_4(s)$ رسوب داده شد، مجدداً در اسید حل گردید و با ۱۱٫۶۳ mL محلول EDTA تیترو شد. با فرض اینکه ۱۵ تا ۳۰۰ mg منیزیم و ۵۰ تا ۴۰۰ mg کلسیم در روز نرمال است، آیا این نمونه در گستره قرار می گیرد؟

*۱۴-۱۸. از آلیاژ Cd/Pb در اسید حل و تا دقیقاً ۲۵۰۰ mL در یک بالن حجم سنجی رقیق شد. $\text{pH} = 5$ از محلول رقیق شده با بافر $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ به ۱۰۰۰ رسانده شد؛ تیتراسیون شامل هر دو کاتیون به ۲۸٫۸۹ mL از ۰٫۰۶۹۵۰ M EDTA نیاز داشت. ۵۰۰۰ mL دیگر با بافر HCN/NaCN به $\text{pH} = 10$ رسانده شد که Cd^{2+} را نیز پوشاند؛ ۱۱٫۵۶ mL از محلول EDTA برای تیترو کردن Pb^{2+} نیاز بود. درصد Pb و Cd در نمونه را محاسبه کنید.

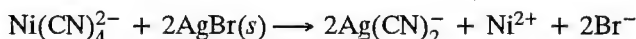
۱۹-۱۴. نمونه ۰٫۰۶۰۰۴ گرمی لوله متراکم کننده Cu/Ni در اسید حل و در بالن حجم سنجی تا ۱۰۰۰ mL رقیق شد. تیتراسیون هر دو کاتیون موجود در حجمهای ۲۵۰۰ میلی لیتری از این محلول به ۴۵٫۸۱ mL از ۰٫۰۵۲۸۵ M EDTA نیاز داشت. سپس مرکاپتواسیتیک اسید و آمونیاک اضافه شد؛ تشکیل کمپلکس Cu با اولی به آزاد شدن مقدار هم ارزی از EDTA منجر شد که به ۲۲٫۸۵ mL از ۰٫۰۷۲۳۸ M Mg^{2+} نیاز داشت. درصد Cu و Ni را در آلیاژ محاسبه کنید.

*۱۴-۲۰. کالامین که برای معالجه حساسیت پوستی به کار می رود مخلوطی از اکسیدهای روی و آهن است. نمونه ۰٫۲۲ گرمی کالامین خشک در اسید حل و تا ۲۵۰۰ mL رقیق شد. پتاسیم فلوئورید به ۱۰۰۰ mL از محلول رقیق شده اضافه شد تا آهن را بپوشاند؛ بعد از تنظیم pH ، Zn^{2+} ۳۸٫۷۱ mL از ۰٫۰۱۲۹۴ M EDTA را مصرف کرد. ۵۰۰۰ mL دیگر بعد از بافری شدن مناسب با ۲٫۴۰ mL از محلول ZnY^{2-} ۰٫۰۲۷۲۷ M تیترو شد.



درصد Fe_2O_3 و ZnO در نمونه را محاسبه کنید.

۲۱-۱۴. نمونه ۳٫۶۵۰ g حاوی برمات و برمید در آب کافی حل شد تا ۲۵۰۰ mL محلول به دست دهد. بعد از اسیدی کردن نقره نیترات به ۲۵۰۰ mL آن اضافه شد تا AgBr را رسوب دهد؛ این رسوب بعد از صاف کردن و شستشو در محلول آمونیاکی پتاسیم تتراسیانونیکیلات (II) مجدداً حل شد:



یون نیکل آزادشده به 26.73 mL از 0.02089 M EDTA نیاز داشت. برمات موجود در 10.00 mL قبل از افزایش نقره نیترات با آرسنیک (III) کاهیده شد. همان روش تعقیب و یون نیکل آزادشده با 21.94 mL از محلول EDTA تیترا شد. درصد NaBr و NaBrO_3 در نمونه را محاسبه کنید.

*۲۲-۱۴. یون پتاسیم موجود در نمونه 25.00 mL از آب معدنی با سدیم تترافنیل بور رسوب داده شد:



رسوب بعد از صاف کردن و شستشو در یک حلال آلی حل شد. مقداری اضافی از کی لیت جیوه (II) EDTA اضافه شد:



EDTA آزادشده با 29.64 mL از $0.05581 \text{ M Mg}^{2+}$ حل شد. غلظت یون پتاسیم را بر حسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

*۲۳-۱۴. کرومل آلایزی است که متشکل از نیکل، آهن و کروم. نمونه 0.6472 g گرمی حل و تا 25.00 mL رقیق شد، هنگامی که 5.000 mL از 0.05182 M EDTA با حجمی مساوی از نمونه رقیق شده مخلوط شد، هر سه یون کی لیت شدند و تیتراسیون معکوس به 5.11 mL از مس (II) 0.06241 M نیاز داشت. کروم در 5.000 mL دیگر در اثر افزایش هگزامتیلن تترامین پوشانده شد؛ تیتراسیون Fe و Ni به 36.28 mL از 0.05182 M EDTA نیاز داشت. آهن و کروم موجود در 5.00 mL دیگر با پیروفسفات پوشانده و نیکل با 25.91 mL از محلول EDTA تیترا شد. درصد نیکل، کروم و آهن را در آلایز محاسبه کنید.

*۲۴-۱۴. 3.284 g از برنج (حاوی سرب، روی، مس و قلع) در نیتریک اسید حل شد. $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ کم محلول با صاف کردن جدا و سپس مخلوط محلول زیر صافی و محلولهای شستشو به 50.00 mL رقیق شد. 10.00 mL از آن به طور مناسبی بافری شد؛ تیتراسیون سرب و روی و مس در این حجم به 37.56 mL از 0.02500 M EDTA نیاز داشت. مس در 25.00 mL با تیوسولفات پوشانده شد؛ سپس سرب و روی با 27.67 mL از محلول EDTA تیترا شد. از یون سیانید برای پوشاندن مس و روی در 10.00 mL استفاده شد؛ 10.80 mL از محلول EDTA برای تیتراسیون یون سرب نیاز بود. ترکیب نمونه برنج را تعیین کنید؛ درصد قلع را از تفاوت به دست آورید.

*۲۵-۱۴. ثابت مشروط تشکیل کمپلکس EDTA با Fe^{2+} را در pH (الف) 6.0 : (ب) 8.0 ، (ج) 10.0 محاسبه کنید.

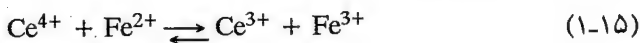
*۲۶-۱۴. ثابت مشروط تشکیل کمپلکس EDTA با Ba^{2+} در pH (الف) 7.0 ، (ب) 9.0 ، (ج)

مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

حال نظر خود را به چند روش تجزیه‌ای که براساس واکنشهای اکسایش/کاهش استوارند معطوف می‌داریم. این روشها که در فصلهای ۱۶ تا ۱۹ تشریح می‌شوند عبارت‌اند از تیتروسنجی اکسایش/کاهش، پتانسیل‌سنجی، کولن‌سنجی و الکترو وزن‌سنجی. مبانی الکتروشیمی که برای مورد عمل قراردادن نظریه‌ی این روشهای کاری لازم است در این فصل ارائه می‌شود.

۱۵ الف. واکنشهای اکسایش/کاهش

واکنش اکسایش/کاهش واکنشی است که در آن الکترونها از یک واکنش‌دهنده به دیگری منتقل می‌شوند. مثال نوعی اکسایش یونهای آهن (II) توسط یونهای سریم (IV) است. واکنش با معادله‌ی زیر تشریح می‌شود



واکنشهای اکسایش/کاهش را گاهی واکنشهای اکساکاهشی می‌گویند.

در اینجا، Ce^{4+} یک الکترون از یون Fe^{2+} می‌گیرد تا یونهای Ce^{3+} و Fe^{3+} را تشکیل دهد. جسمی مانند Ce^{4+} که تمایل زیادی برای الکترونها دارد و لذا الکترون از سایر گونه‌ها می‌گیرد عامل اکسنده نامیده می‌شود. عامل کاهنده گونه‌ای مانند Fe^{2+} است که به سهولت الکترون به گونه‌ی دیگری می‌دهد. با توجه به معادله‌ی ۱۵-۱، می‌گوییم که Fe^{2+} توسط Ce^{4+} اکسید شده است. به همین طریق Ce^{4+} توسط Fe^{2+} کاهیده شده است.

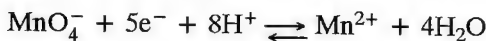
عامل کاهنده یک دهنده الکترون و عامل اکسنده یک پذیرنده الکترون است.

هر معادله اکسایش / کاهش را می‌توان به دو نیم واکنش تقسیم کرد که به وضوح نشان می‌دهد که کدام گونه الکترون گرفته و کدام گونه الکترون داده است. مثلاً، معادله ۱-۱۵ مجموع دو نیم واکنش زیر است

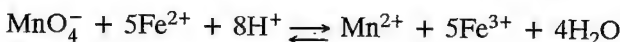


مهم است بدانیم با اینکه می‌توان به سهولت یک معادله برای نیم واکنشی که در آن الکترون مصرف یا تولید می‌شود نوشت، ولی نمی‌توان یک نیم واکنش مجزا به طور تجربی مشاهده کرد، زیرا همیشه باید یک نیم واکنش دوم موجود باشد که به عنوان منبعی برای تولید یا مصرف الکترون عمل کند، یعنی یک نیم واکنش تک مفهومی نظری دارد.

قواعد برای موازنه کردن نیم واکنشها همان قواعد برای سایر انواع واکنشها هستند. به عبارت دیگر، تعداد اتمهای هر عنصر و همچنین بار خالص در هر یک از دو طرف معادله باید یکسان باشد. لذا، برای اکسایش Fe^{2+} با MnO_4^{-} ، نیم واکنشها عبارت‌اند از



در نیم واکنش اول، بار خالص در سمت چپ $+2 = (+8 - 5 - 1)$ است که با بار خالص در سمت راست یکی است. همچنین توجه کنید که نیم واکنش دوم را در ۵ ضرب کرده‌ایم تا تعداد الکترونهای داده شده توسط Fe^{2+} با تعداد الکترونهای گرفته شده توسط MnO_4^{-} برابر شود. بنابراین معادله یونی خالص موازنه شده برای واکنش کل با افزایش دو نیم واکنش به دست می‌آید.



۱۵ الف - ۱. مقایسه واکنشهای اکسایش / کاهش با واکنشهای اسید / باز

واکنشهای اکسایش / کاهش را می‌توان از یک جهت مشابه مفهوم برونشتد - لاری از واکنشهای اسید / باز دانست (بخش ۳ الف - ۲). هر دو نوع واکنش شامل انتقال یک یا چند ذره باردار از یک دهنده به یک پذیرنده است؛ ذرات باردار در واکنش اکسایش / کاهش الکترونها و در واکنش

خنثی شدن پروتونها هستند. زمانی که یک اسید پروتون از دست می دهد، باز مزدوجی می شود

به یاد آورید که در مفهوم برونشتد / لاری، یک واکنش اسید/باز با معادله زیر توصیف می شود



که قادر است یک پروتون بپذیرد. به همین طریق، زمانی که یک عامل کاهنده یک الکترون از دست می دهد به صورت عامل اکسنده ای درمی آید که می تواند یک الکترون بپذیرد. این محصول را می توان یک اکسنده مزدوج نامید (به ندرت استفاده می شود). لذا می توان یک معادله کلی برای یک واکنش اکسایشی به صورت زیر نوشت



در اینجا، B_{ox} شکل اکسیده گونه B الکترونها را از A_{red} می پذیرد تا کاهنده جدید B_{red} را تشکیل دهد. همزمان کاهنده A_{red} الکترون از دست می دهد تا به صورت عامل اکسنده A_{ox} درآید. در صورتی که از اطلاعات شیمیایی بدانیم که تعادل در این معادله کاملاً در طرف راست قرار می گیرد، می توان گفت که B_{ox} در مقایسه با A_{ox} الکترون پذیر بهتری (اکسنده قویتری) است. مضافاً A_{red} در مقایسه با B_{red} الکترون ده مؤثرتری (کاهنده بهتری) است.

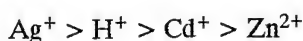
مثال ۱۵-۱

واکنشهای زیر به طوری که نوشته شده اند به طرف راست پیش می روند



چه نتایجی را می توان در مورد قدرت H^+ ، Ag^+ ، Cd^{2+} و Zn^{2+} به عنوان الکترون پذیر (یا عامل اکسنده) گرفت؟

واکنش دوم مشخص می کند که Ag^+ در مقایسه با H^+ الکترون پذیر بهتری است؛ واکنش اول نشان می دهد که H^+ در مقایسه با Cd^{2+} الکترون پذیر بهتری است. در نهایت معادله سوم نشان می دهد که Cd^{2+} در مقایسه با Zn^{2+} الکترون پذیر مؤثرتری است. لذا ترتیب قدرت اکسندگی چنین است



نکته ۱۵-۱

موازنه کردن معادلات اکسایشی

برای درک تمام مفاهیم ذکر شده در این فصل، باید بدانیم چگونه واکنشهای اکسایش / کاهش را موازنه کنیم. در این نکته، متذکر می‌شویم که این فرایند چگونه کار می‌کند. برای تمرین، اجازه دهید واکنش زیر را بعد از افزایش H^+ ، OH^- یا H_2O لازم، کامل و موازنه کنیم



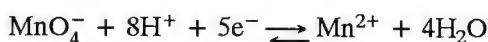
ابتدا دو نیم‌واکنش درگیر را می‌نویسیم و موازنه می‌کنیم. برای MnO_4^- می‌نویسیم



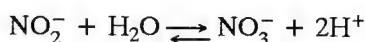
برای مصرف کردن ۴ اکسیژن در سمت چپ معادله، $8H^+$ اضافه می‌کنیم که $4H_2O$ در سمت راست معادله به دست می‌دهد:



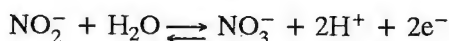
برای موازنه بار به ۵ الکترون در سمت چپ معادله نیاز داریم. لذا،



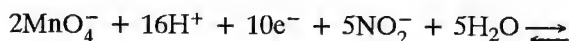
برای نیم‌واکنش دیگر، یک H_2O به سمت چپ معادله می‌افزاییم تا اکسیژن مورد نیاز را تأمین کند



سپس دو الکترون به سمت راست اضافه می‌کنیم تا بار موازنه شود.



قبل از ترکیب این دو معادله، باید اولی را در ۲ و دومی را در ۵ ضرب کنیم تا تعداد الکترونهاي داده شده گرفته شده یکسان شود. سپس دو معادله را جمع می‌کنیم و خواهیم داشت

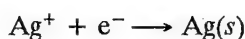


که به معادله موازنه شده زیر ساده می‌شود

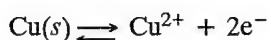


۱۵ الف - ۲. واکنشهای اکسایش/کاهش در سلولهای الکتروشیمیایی

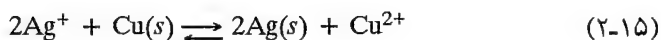
بسیاری از واکنشهای اکسایش/کاهش را می‌توان به یکی از دو طریقی که از نظر فیزیکی کاملاً متفاوت اند انجام داد. در یک طریق، واکنش با تماس مستقیم بین اکسنده و کاهنده در یک ظرف مناسب انجام می‌شود. در دومی، واکنش در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود که در آن واکنش دهنده‌ها یا یکدیگر تماس مستقیم پیدا نمی‌کنند. مثالی از فرایند اول شامل فرو بردن سیم مسی در یک محلول حاوی نقره‌نیترات است. در اینجا، یونهای نقره به سطح فلز مهاجرت می‌کنند و کاهیده می‌شوند:



همزمان کمیت هم‌ارزی از مس اکسید می‌شود:

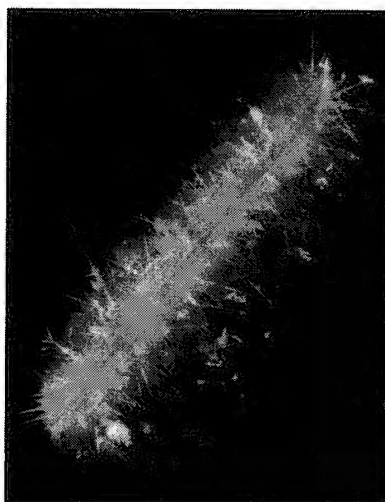


از ضرب کردن نیم‌واکنش نقره در دو و جمع کردن دو نیم‌واکنش، یک معادله یونی خالص برای فرایند کل به دست می‌آید.



برای نمایش جالب این واکنش، قطعه‌ای از مس در محلولی از نقره‌نیترات فرو برید. نتیجه رسوب کردن نقره روی مس در شکل یک «درخت نقره» است. شکل ۱۵-۱ و صفحه رنگی ۱۳ را ببینید.

یک جنبه منحصر به فرد واکنشهای اکسایش/کاهش این است که انتقال الکترون‌ها و لذا یک واکنش نتیجه یکسان را می‌توان اغلب در یک سلول الکتروشیمیایی که در آن عامل اکسنده و عامل کاهنده از نظر فیزیکی از یکدیگر جدا هستند، انجام داد. شکل ۱۵-۲ الف چنین آرایشی را نمایش می‌دهد. توجه کنید که یک پل نمکی واکنش دهنده‌ها را جدا می‌کند ولی تماس الکتریکی بین دو نیمه سلول را حفظ می‌کند. پل لازم است تا از واکنش مستقیم Ag^+ با فلز مس جلوگیری کند. یک رسانای فلزی خارجی دو فلز را متصل می‌سازد. در این سلول، مس فلزی اکسید و یونهای نقره کاهیده می‌شوند و الکترون‌ها از درون مدار خارجی به الکتروود نقره جریان می‌یابند. ولت‌سنج اختلاف پتانسیل بین دو فلز را در هر لحظه اندازه می‌گیرد و معیاری از تمایل واکنش برای پیشرفت به طرف تعادل است. همچنان که واکنش انجام می‌شود، این تمایل و لذا پتانسیل به طور پیوسته کم می‌شود و با رسیدن واکنش کل به حالت تعادل، به صفر می‌رسد. هنگامی که ولتاژ به صفر برسد، غلظت یونهای Cu(II) و Ag(I) مقادیری را خواهند



شکل ۱۵-۱. عکس یک «درخت نقره»

پلهای نمکی به طور وسیعی در الکتروشیمی به کار می‌روند تا از مخلوط شدن محتوای دو محلول الکترولیت سازنده سلول الکتروشیمیایی جلوگیری کنند. معمولاً دو انتهای پل به صفحات شیشه‌ای متخلخل یا وسایل دیگری مجهز است تا از سیفون شدن مایع از یک قسمت سلول به قسمت دیگر جلوگیری کنند.

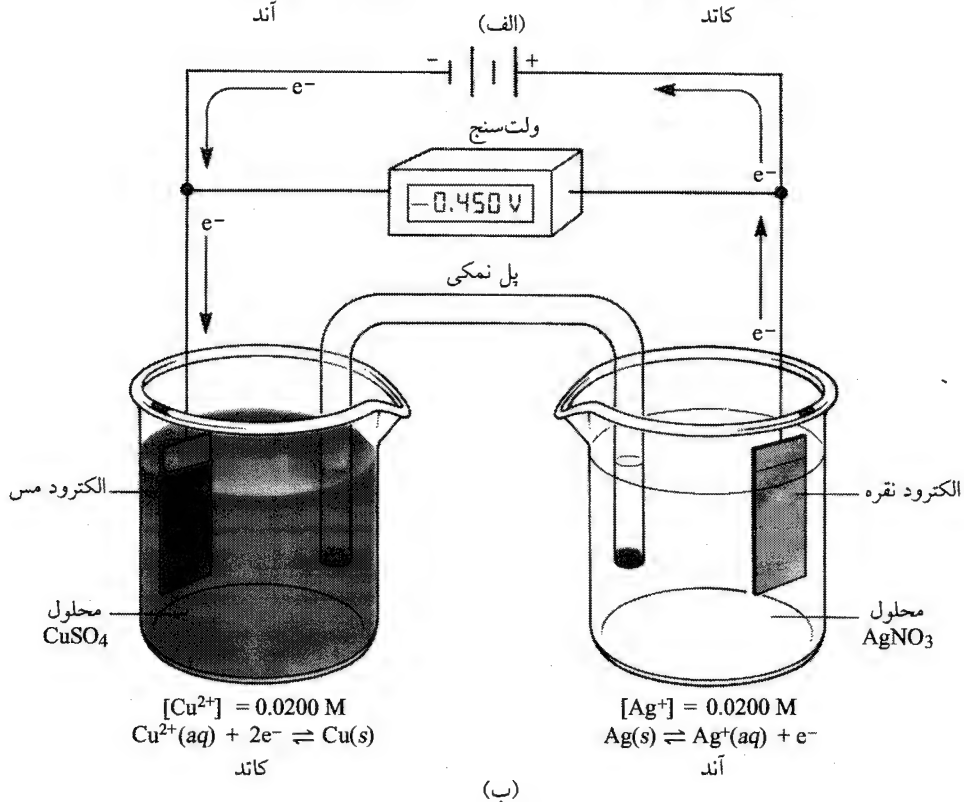
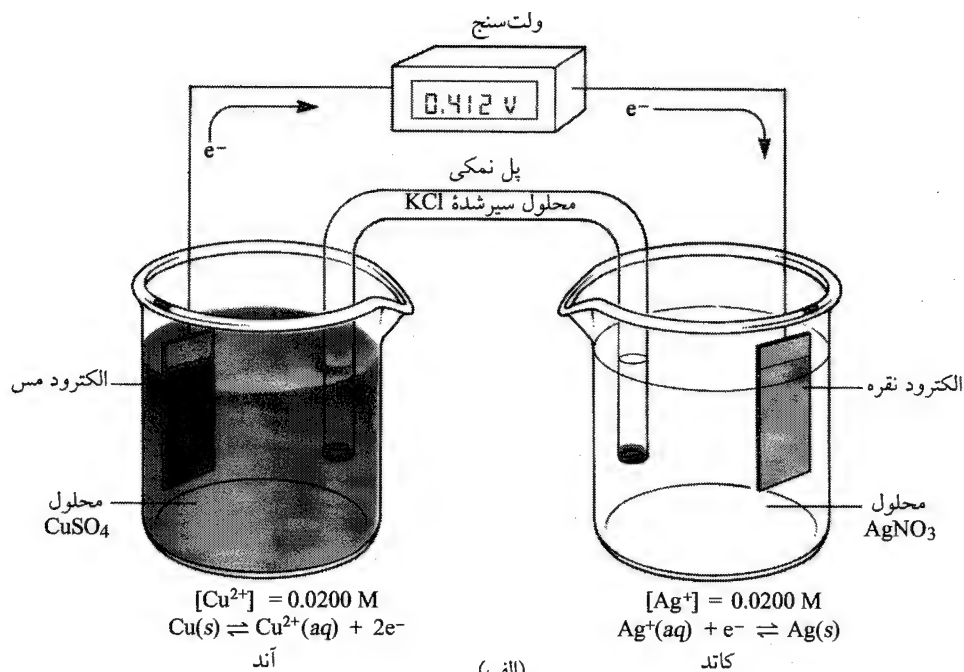
رابطه ثابت تعادل برای واکنش نشان داده شده در معادله ۱۵-۱ به صورت زیر است

$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = 4.14 \times 10^{15} \quad (15-3)$$

این رابطه بدون توجه به اینکه واکنش به طور مستقیم بین واکنش دهنده‌ها یا در یک سلول الکتروشیمیایی انجام شود، اعمال پذیر است.

در تعادل، دو نیم‌واکنش در یک سلول ادامه می‌یابند ولی سرعت آنها مساوی است.

داشتن که از رابطه ثابت تعادل نشان داده شده در معادله ۱۵-۳ پیروی کنند. در این نقطه، هیچ جریان خالص از الکترودها انجام نخواهد شد. شایان توجه است که واکنش کل و موقعیت تعادلی آن به طور کامل مستقل از طریقی است که واکنش انجام می‌شود، خواه با تماس مستقیم در یک محلول خواه با اثر غیرمستقیم در یک سلول الکتروشیمیایی.



شکل ۱۵-۲. سلول گالوانی؛ (ب) سلول الکترولیتی

۱۵ ب. سلول الکتروشیمیایی

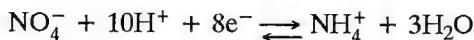
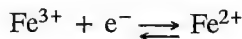
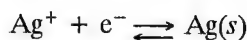
تعادلهای اکسایش / کاهش به سهولت با اندازه‌گیری پتانسیل سلولهای الکتروشیمیایی که در آنها دو نیم‌واکنش سازنده تعادل، دو شرکت‌کننده‌اند مطالعه می‌شوند. به این دلیل، برخی از مشخصات سلولها را باید بررسی کنیم.

سلول الکتروشیمیایی متشکل از دو رسانا به نام الکترودهاست که هر یک از آنها در یک محلول الکترولیت فرو رفته است. در اکثر سلولهای مورد نظر ما، محلول اطراف دو الکتروده متفاوت‌اند و برای جلوگیری از تماس مستقیم بین واکنش‌دهنده‌ها، باید از یکدیگر جدا شوند. متداولترین راه برای جلوگیری از اختلاط، استفاده از یک پل نمکی بین دو محلول است که در شکل ۱۵-۲ نشان داده شده است. سپس رسانش الکتریسته از یک محلول الکترولیت به دیگری با مهاجرت یونهای پتاسیم در پل در یک جهت و یونهای کلرید در جهت دیگر انجام می‌شود. مع‌ذالک، تماس مستقیمی بین فلز مس و یونهای نقره وجود ندارد.

الکترودها در برخی از سلولها در یک الکترولیت مشترک قرار دارند؛ این سلولها را سلولهای بدون اتصال مایع می‌نامند. برای مثالی از این گونه سلولها، شکل ۱۶-۲ و مثال ۱۶-۴ را ببینید.

۱۵ ب-۱. کاتد و آند

کاتد در یک سلول الکتروشیمیایی الکترودی است که در آن یک واکنش کاهش صورت می‌گیرد. آند الکترودی است که در آن یک اکسایش انجام می‌شود. مثالهایی از واکنشهای کاتدی نوعی عبارت‌اند از:

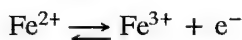
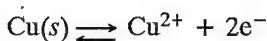


این واکنشها را می‌توان با اعمال پتانسیلی مناسب به یک الکتروده بی‌اثر مانند پلاتین انجام داد. به واکنش سوم توجه کنید که نشان می‌دهد آنیونها می‌توانند به کاتد مهاجرت کنند و کاهیده شوند.

کاتد الکترودی است که در آن کاهش صورت می‌گیرد. آند الکترودی است که در آن اکسایش رخ می‌دهد.

واکنش $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$ هنگامی در کاتد رخ می‌دهد که محلول حاوی گونه‌ای نباشد که آسانتر کاهیده شود.

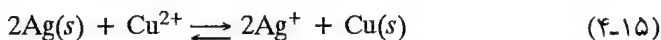
واکنشهای آندی نوعی عبارت‌اند از:



واکنش اول به یک آند مسی نیاز دارد، ولی دو واکنش دیگر را می‌توان در سطح یک الکتروود پلاتین بی‌اثر انجام داد.

۱۵ ب- ۲. انواع سلولهای الکتروشیمیایی

سلولهای الکتروشیمیایی گالوانی یا الکترولیتی هستند. سلولهای گالوانی یا ولتایی انرژی الکتریکی ذخیره می‌کنند. واکنشهای در دو الکتروود در این‌گونه سلولها تمایل دارند تا به طور خودبه‌خودی پیش روند و جریانی از الکترونها از آند به کاتد از طریق یک رسانای خارجی تولید کنند. سلول نشان داده‌شده در شکل ۱۵-۲ الف یک سلول گالوانی است که هنگام حرکت الکترونها از درون مدار خارجی از آند مس به کاتد نقره، پتانسیلی حدود ۰٫۴۱۲۷ ولت تولید می‌کند. در مقابل یک سلول الکترولیتی به یک منبع خارجی انرژی الکتریکی برای عمل نیاز دارد. سلولی که هم‌اکنون بررسی کردیم می‌تواند با متصل کردن پایانه مثبت یک باتری دارای پتانسیلی تاحدی بزرگتر از ۰٫۴۱۲۷ ولت به الکتروود نقره و پایانه منفی به الکتروود مس به طور الکترولیتی عمل کند. در اینجا، جهت جریان و همچنین واکنشهای در الکتروودها معکوس می‌شوند (شکل ۱۵-۲ ب را ببینید). در این حال اکسایش در الکتروود نقره و کاهش در الکتروود مس انجام می‌شود. یعنی



آلساندرو ولتا (۱۷۴۵ تا ۱۸۲۷)، فیزیکدان ایتالیایی مخترع اولین باتری به نام انباره ولتایی بود. این باتری متشکل از صفحات یک در میان مسی و روی جداشده با صفحاتی از مقوای خیس‌شده با محلول نمک بود. برای ارج نهادن به سهم او در علم الکتروسیته، واحد اختلاف پتانسیل، ولت، ولتا نامیده می‌شود.

سلول در شکل ۲-۱۵ مثالی از یک سلول برگشت‌پذیر که در آن جهت واکنش الکتروشیمیایی در اثر تغییر دز جهت جریان الکترونها برعکس می‌شود. در سلول برگشت‌ناپذیر، تغییر جهت جریان باعث نیم‌واکنشهای کاملاً متفاوتی می‌شود که در یک یا هر دو الکتروود انجام می‌شوند.

نیم‌واکنش Fe^{2+} ممکن است تا حدی غیر معمول به نظر آید، زیرا یک کاتیون به جای یک آنیون به الکتروود مهاجرت می‌کند و یک الکترون از دست می‌دهد. به طوری که خواهیم دید، اکسایش یک کاتیون در آند یا کاهش یک آنیون در کاتد غیر متداول نیست.

واکنش $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ هنگامی در آند انجام می‌شود که محلول حاوی گونه‌ای نباشد که آسانتر اکسید شود.

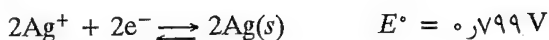
سلولهای گالوانی انرژی الکتریکی ذخیره می‌کنند؛ سلولهای الکتrolیتی الکتریسته مصرف می‌نمایند.

۱۵ ب-۳. نمودار شمایی سلولها

شیمیدان اغلب یک نمادگذاری استاندارد برای تشریح سلولهای الکتروشیمیایی به کار می‌برد. مثلاً سلول در شکل ۲-۱۵ الف به صورت زیر تشریح می‌شود



طبق قرارداد، آند همیشه در طرف چپ این نمودارها نوشته می‌شود. یک خط عمودی تک، یک مرز فازی یا سطح مشترکی را نشان می‌دهد که در آن پتانسیلی به وجود می‌آید. مثلاً، اولین خط عمودی در این نمودار نشان می‌دهد که پتانسیلی در مرز فازی بین آند مس و محلول مس سولفات ظاهر می‌شود. خط عمودی دوگانه نشانگر دو مرز فازی است، یک مرز در هر انتهای پل نمکی. یک پتانسیل اتصال مایعی در هر یک از این سطوح مشترک ظاهر می‌شود. این پتانسیل از تفاوت در سرعت‌های ناشی می‌شود که در آنها یونهای در محفظه‌های سلول و پل نمکی در عرض سطح مشترک مهاجرت می‌کنند. پتانسیل اتصال مایعی می‌تواند به بزرگی چند صدم یک‌ولت مانع شود، ولی پتانسیل‌های اتصال در دو انتهای پل نمکی یکدیگر را حذف می‌کنند. لذا اثر نهایی روی پتانسیل کل چند میلی‌ولت یا کمتر است. برای اکثر اهداف، از سهم پتانسیل‌های اتصال مایعی در پتانسیل کل سلول صرف‌نظر می‌کنیم.



نوآرایی معادله ۸-۱۶ می‌دهد

$$\begin{aligned} E^\circ_{\text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}} &= \frac{0.592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} - \frac{0.592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \\ &= \frac{0.592}{2} \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2} + \frac{0.592}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{1} \end{aligned}$$

بنابر این، در نهایت

$$\frac{2(E^\circ_{\text{Ag}^+} - E^\circ_{\text{Cu}^{2+}})}{0.592} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \log K_{\text{eq}} \quad (9-16)$$

عبارت‌های غلظت در معادله ۹-۱۶ غلظت‌های تعادلی‌اند. بنابراین نسبت $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{Ag}^+]^2$ در عبارت لگاریتمی ثابت تعادل واکنش است.

مثال ۵-۱۶

ثابت تعادل واکنش نشان داده‌شده در معادله ۴-۱۶ را محاسبه کنید.

جایگزینی مقادیر عددی در معادله ۹-۱۶ می‌دهد

$$\log K_{\text{eq}} = \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.592} = 15.61$$

$$K_{\text{eq}} = \text{antilog } 15.61 = 4.1 \times 10^{15}$$

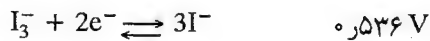
برای انجام عملیات محاسبات مشابه محاسبات نشان داده شده در مثال ۵-۱۶، باید قانون گرد کردن برای آنتی لگاریتم داده شده در صفحه ۱۱۰ را به کار ببرید.

مثال ۶-۱۶

ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید



در پیوست ۴ مشاهده می‌کنیم که



نیم واکنش اول را در ۲ ضرب کرده ایم تا تعداد مولهای Fe^{3+} و Fe^{2+} با تعداد مولهای این یونها در معادله موازنه شده کل برابر شود. معادله نرنست را برای Fe^{3+} مبتنی بر نیم واکنش برای انتقال دو الکترون می نویسیم. یعنی

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{۰.۰۵۹۲}{۲} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{I}_3^-} = E_{\text{I}_3^-}^{\circ} - \frac{۰.۰۵۹۲}{۲} \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}$$

در تعادل، دو پتانسیل الکتروود برابرند و

$$E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{I}_3^-}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{۰.۰۵۹۲}{۲} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} = E_{\text{I}_3^-}^{\circ} - \frac{۰.۰۵۹۲}{۲} \log \frac{[\text{I}^-]^3}{[\text{I}_3^-]}$$

این معادله به صورت زیر نوآرایی می شود

$$\frac{۲(E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{I}_3^-}^{\circ})}{۰.۰۵۹۲} = \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}]^2} + \log \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-]^3}$$

توجه کنید که علامت عبارت لگاریتمی دوم را با معکوس کردن کسر تغییر داده ایم. نوآرایی مجدد می دهد

$$\log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{I}_3^-]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{I}^-]^3} = \frac{۲(E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{I}_3^-}^{\circ})}{۰.۰۵۹۲}$$

معذالک، به یاد آورید که عبارتهای غلظت، غلظتهای تعادلی اند و

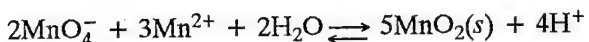
$$\log K_{\text{eq}} = \frac{۲(E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - E_{\text{I}_3^-}^{\circ})}{۰.۰۵۹۲} = \frac{۲(۰.۷۷۱ - ۰.۵۳۶)}{۰.۰۵۹۲} = ۷.۹۳۹$$

$$K_{\text{eq}} = \text{antilog } ۷.۹۴ = ۸.۷ \times ۱۰^۷$$

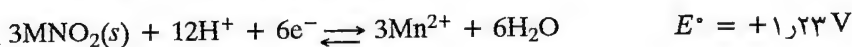
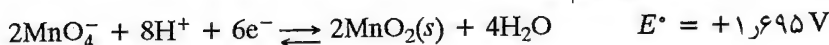
جواب را تا دو رقم گرد کرده‌ایم، زیرا $\log K_{eq}$ حاوی تنها ۲ رقم بامعنی است (دو رقم در طرف راست ممیز).

مثال ۷-۱۶

ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید



در پیوست ۴ مشاهده می‌کنیم که



مجدداً هر دو معادله را در اعداد صحیح ضرب می‌کنیم تا تعداد الکترون‌ها برابر شود. هنگامی که این سیستم در تعادل است،

$$E_{\text{MnO}_4^-} = E_{\text{MnO}_2}$$

$$1.695 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{1}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{H}^+]^8} = 1.23 - \frac{0.0592}{6} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]^3}{[\text{H}^+]^{12}}$$

با معکوس کردن عبارت لگاریتمی در سمت راست و نوآوری خواهیم داشت

$$\frac{6(1.695 - 1.23)}{0.0592} = \log \frac{[\text{H}^+]^{12}}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Mn}^{2+}]^3 [\text{H}^+]^8}$$

$$47.1 = \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{MnO}_4^-]^2 [\text{Mn}^{2+}]^3} = \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antilog } 47.1 = 1 \times 10^{47}$$

توجه کنید که نتیجه نهایی تنها یک رقم بامعنی دارد.

۱۶ ج. منحنی تیتراسیون اکساکاهشی

از آنجا که اکثر شناساگرهای اکساکاهشی به تغییرت در پتانسیل الکترود جواب می‌دهند، محور عمودی در منحنی تیتراسیون اکسایش/کاهش معمولاً به جای تابع p که برای منحنی تیتراسیون رسوبی، تشکیل کمپلکس و خنثی شدن به کار می‌رود، برحسب پتانسیل الکترود است. در فصل ۱۵ مشاهده کردیم که رابطه‌ای لگاریتمی بین پتانسیل الکترود و غلظت آنالیت یا

تیتراژ وجود دارد. در نتیجه، منحنی تیتراژیون اکساکاهشی از نظر ظاهر مشابه منحنی سایر انواع تیتراژیونهاست.

۱۶ ج - ۱. پتانسیل الکتروکود طی تیتراژیون اکساکاهشی

مجدداً تیتراژیون اکساکاهشی آهن (II) با محلول استاندارد از سریم (IV) را در نظر می‌گیریم. تیتراژیون با معادله زیر تشریح می‌شود



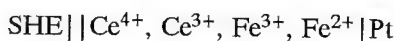
این واکنش سریع برگشت‌پذیر است، به طوری که سیستم در هر زمانی طی تیتراژیون در تعادل است. در نتیجه، پتانسیل الکتروکود برای دو نیم‌واکنش همیشه برابر است. (معادله ۷-۱۶)؛ یعنی

$$E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{سیستم}}$$

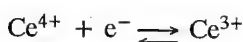
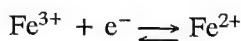
که در آن سیستم E را برای پتانسیل سیستم به کار برده‌ایم. در صورتی که یک شناساگر اکساکاهشی به محلول بیفزاییم، نسبت غلظت شکل‌های اکسیده و کاهیده آن باید طوری تنظیم شود که پتانسیل الکتروکود برای شناساگر، E_{In} ، نیز با پتانسیل سیستم برابر شود؛ بنابراین، با استفاده از معادله ۷-۱۶، می‌توان نوشت

$$E_{\text{In}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{سیستم}}$$

پتانسیل الکتروکود سیستم را می‌توان از داده‌های پتانسیل استاندارد محاسبه کرد. برای تیتراژیون تحت بررسی، مخلوط تیتراژیون را به صورت قسمتی از سلول فرضی زیر در نظر می‌گیریم



که در آن SHE نماد الکتروکود هیدروژن استاندارد است. پتانسیل الکتروکود پلاتین نسبت به الکتروکود هیدروژن استاندارد توسط تمایل آهن (III) و سریم (IV) برای پذیرفتن الکترون تعیین می‌شود؛ به عبارت دیگر، تمایل نیم‌واکنش‌های زیر جهت انجام، پتانسیل الکتروکود پلاتین را تعیین می‌کنند:



نسبت غلظت شکل‌های اکسیده و کاهیده دو گونه در تعادل چنان است که جاذبه آنها برای الکترون

و لذا پتانسیل الکترو د آنها برابر است. توجه کنید که این نسبت غلظتها طی تیتراسیون به طور پیوسته تغییر می کند و سینم E نیز باید چنین باشد. نقاط پایانی از تغییرات مشخصه ای در سینم E طی تیتراسیون روی می دهند، تعیین می شود.

از آنجا که $E_{\text{Fe}^{3+}} = E_{\text{Ce}^{4+}} = E_{\text{سینم}}$ ، داده های منحنی تیتراسیون را می توان با اعمال معادله نرنست برای هر یک از نیم واکنشهای سریم (IV) یا آهن (III) به دست آورد. معذالک، مشاهده می شود که بسته به مرحله تیتراسیون، استفاده از یکی از این دو نیم واکنش ساده تر است. مثلاً، محاسبه پتانسیل آهن (III) در ناحیه قبل از نقطه هم ارزی آسانتر است، زیرا در اینجا غلظت گونه های آهن (II) و آهن (III) قابل توجه و تقریباً برابر غلظتهای تجزیه ای آنها می باشند. در مقابل، غلظت سریم (IV) که قبل از نقطه هم ارزی به علت مقدار اضافی زیاد آهن (II) ناچیز است، در این مرحله تنها می تواند با محاسبه مبتنی بر ثابت تعادل واکنش به دست آید. بعد از نقطه هم ارزی، غلظت تجزیه ای سریم (IV) و سریم (III) مستقیماً از داده های حجم سنجی محاسبه می شوند، در حالی که غلظت آهن (II) چنین نیست. لذا در این ناحیه، استفاده از پتانسیل الکترو د سریم (IV) آسانتر است. پتانسیل نقطه هم ارزی با روش نشان داده شده در بخش بعدی به دست می آید.

اکثر نقاط پایانی در تیتراسیونهای اکسایش/کاهش براساس تغییرات سریعی که سینم E در، یا نزدیک هم ارزی شیمیایی رخ می دهند، استوارند.

قبل از نقطه هم ارزی، محاسبات سینم E با سهولت بیشتری با استفاده از معادله نرنست برای آنالیت انجام می شود. بعد از نقطه هم ارزی، معادله نرنست برای واکنشگر به کار می رود.

پتانسیل نقطه هم ارزی

در نقطه هم ارزی، غلظت سریم (IV) و آهن (II) بسیار کوچک است و نمی تواند از استوکیومتری واکنش به دست آید. خوشبختانه، پتانسیل نقطه هم ارزی را می توان از نسبت غلظتهای دو گونه واکنش دهنده و دو گونه محصول در هم ارزی شیمیایی محاسبه کرد. در نقطه هم ارزی در تیتراسون آهن (II) با سریم (IV)، پتانسیل سینم E_{eq} با هر دو معادله زیر داده می شود.

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

جمع کردن این دو معادله می دهد

$$2E_{eq} = E_{Ce^{4+}}^{\circ} E_{Fe^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \quad (10-16)$$

تعریف نقطه هم ارزی مستلزم این است که

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

کسر غلظت در معادله ۱۰-۱۶ نسبت معمولی غلظت محصولات و غلظت واکنش دهنده هایی که در رابطه ثابت تعادل ظاهر می شوند، نیست.

در صورتی که این تساویها را در معادله ۱۰-۱۶ جایگزین کنیم، خارج قسمت غلظت واحد و عبارت لگاریتمی صفر می شود:

$$2E_{eq} = E_{Ce^{4+}}^{\circ} + E_{Fe^{3+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}][Ce^{4+}]}{[Ce^{4+}][Ce^{3+}]} = E_{Ce^{4+}}^{\circ} + E_{Fe^{3+}}^{\circ} \quad (11-16)$$

$$E_{eq} = \frac{E_{Ce^{4+}}^{\circ} + E_{Fe^{3+}}^{\circ}}{2}$$

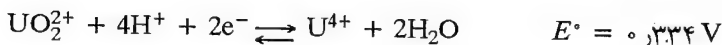
مثال ۸-۱۶ چگونگی به دست آوردن پتانسیل نقطه هم ارزی برای یک واکنش پیچیده تر را به نمایش می گذارد.

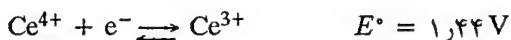
مثال ۸-۱۶

رابطه ای برای پتانسیل نقطه هم ارزی تیتراسیون $0.0500 \text{ M } UO_2^{2+}$ با $0.0100 \text{ M } Ce^{4+}$ به دست آورید. فرض کنید که هر دو محلول نسبت به $1.0 \text{ M } H_2SO_4$ است.



در پیوست ۴ داریم





در اینجا، پتانسیل فرمال Ce^{4+} در 1 M از H_2SO_4 را به کار می‌بریم.
مانند محاسبه نقطه هم‌ارزی آهن (II) / سریم (IV) می‌توان نوشت

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

برای ترکیب عبارتهای لگاریتمی، باید معادله اول را در ۲ ضرب کنیم

$$2E_{\text{eq}} = 2E_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}$$

از جمع کردن این معادله با معادله قبلی، خواهیم داشت

$$3E_{\text{eq}} = 2E_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ + E_{\text{Ce}^{4+}}^\circ - 0.0592 \log \frac{[\text{U}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Ce}^{4+}][\text{H}^+]^4}$$

ولی در هم‌ارزی

$$[\text{U}^{4+}] = [\text{Ce}^{4+}] / 2$$

و

$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}] / 2$$

جایگزینی این معادلات و نوآرایی، می‌دهد

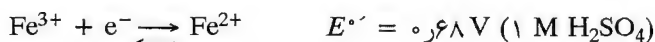
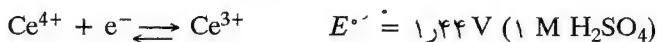
$$E_{\text{eq}} = \frac{2E_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ + E_{\text{Ce}^{4+}}^\circ}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{2[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]}{2[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}][\text{H}^+]^4}$$

$$= \frac{2E_{\text{UO}_2^{2+}}^\circ + E_{\text{Ce}^{4+}}^\circ}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

مشاهده می‌کنیم که پتانسیل نقطه هم‌ارزی در این تیتراسیون به pH وابسته است.

۱۶ ج - ۲. رسم منحنی تیتراسیون

ابتدا تیتراسیون mL ۵۰۰۰ از Fe^{2+} ۰.۰۵۰۰ M را با Ce^{4+} ۰.۱۰۰۰ M در محیطی که همیشه نسبت به H_2SO_4 ۱.۰ M است در نظر می‌گیریم. داده‌های پتانسیل فرمال برای هر دو فرایند نیم‌سلول در پیوست ۴ موجود است و برای این محاسبات به کار برده می‌شوند. یعنی



پتانسیل آغازی

محلول در آغاز حاوی هیچ گونه‌ای از سریم نیست. به احتمال زیاد، مقدار کوچک نامعلومی از Fe^{3+} در اثر اکسایش Fe^{2+} با هوا موجود است. به هر حال، اطلاعات کافی برای محاسبه پتانسیل آغازی موجود نیست.

چرا نمی‌توان پتانسیل سیستم را قبل از افزایش تیتراژ محاسبه کرد؟

به یاد داشته باشید: معادله این واکنش به صورت زیر است



پتانسیل بعد از افزایش mL ۵۰۰۰ از سریم (IV)

با اولین افزایش اکسند، محلول غلظت قابل توجه و به سهولت محاسبه‌پذیری از Fe^{2+} ، Fe^{3+} و Ce^{3+} دارد؛ غلظت Ce^{4+} بسیار ناچیز است. بنابراین، آسانتر است غلظت دو گونه آهن را برای محاسبه پتانسیل الکتروده به کار ببریم.

غلظت تعادلی (Fe(III) برابر با تفاوت بین غلظت تجزیه‌ای و غلظت تعادلی (Ce(IV) واکنش نکرده است.

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0.005 \times 0.0100}{0.005 + 0.005} - [\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.005}{0.0100} - [\text{Ce}^{4+}]$$

به همین نحو، غلظت Fe^{2+} با مولاریته آن به اضافه غلظت تعادلی $[\text{Ce}^{4+}]$ واکنش نکرده داده می‌شود

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{0.005 \times 0.00500 - 0.005 \times 0.0100}{0.0100} + [\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.000}{0.0100} + [\text{Ce}^{4+}]$$

به طور کلی، واکنشهای اکساکاهشی به کار رفته در تیتراسنجی به حد کافی کامل اند به نحوی که غلظت تعادلی یکی از گونه‌ها (در این حالت $[Ce^{4+}]$) نسبت به سایر گونه‌های موجود در محلول بسیار کوچک است. لذا، دو معادله بالا را می‌توان به صورت زیر ساده کرد.

$$[Fe^{3+}] \cong \frac{0.005}{0.055} \quad \text{و} \quad [Fe^{2+}] \cong \frac{0.02}{0.055}$$

جایگزینی برای $[Fe^{2+}]$ و $[Fe^{3+}]$ در معادله نرنست می‌دهد

$$E_{\text{سیم}} = +0.68 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{0.02/0.055}{0.005/0.055} = 0.647$$

توجه کنید که حجمهای در مخرج و صورت حذف می‌شوند که نشان می‌دهد پتانسیل مستقل از رقت است. این عدم وابستگی ادامه دارد. تا اینکه محلول به حدی رقیق شود که دو فرض انجام شده در محاسبه نامعتبر شوند.

مجدداً متذکر می‌شویم که استفاده از معادله نرنست برای سیستم $Ce(IV)/Ce(III)$ ، مقدار یکسانی برای سیم E به دست می‌دهد، ولی برای انجام این امر به محاسبه $[Ce^{4+}]$ از ثابت تعادل واکنش نیاز خواهیم داشت.

پتانسیلهای اضافی مورد نیاز برای رسم منحنی تیتراسیون قبل از نقطه هم‌ارزی را به همین نحو محاسبه می‌کنیم. چنین داده‌هایی در جدول ۱۶-۱ آمده است. ممکن است بخواهید یک یا چند مقدار را مورد تأیید قرار دهید.

پتانسیل نقطه هم‌ارزی

جایگزینی دو پتانسیل فرمال در معادله ۱۶-۱۱ می‌دهد.

$$E_{eq} = \frac{E_{Ce^{4+}}^{\circ} + E_{Fe^{3+}}^{\circ}}{2} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06V$$

پتانسیل بعد از افزایش ۲۵ mL از سریم (IV)

محاسبه غلظت مولار $Ce(III)$ ، $Ce(IV)$ ، $Fe(III)$ در این نقطه بسیار ساده است ولی محاسبه غلظت $Fe(II)$ ساده نیست. بنابراین، محاسبه سیم E مبتنی بر نیم‌واکنش سریم آسانتر است. غلظت دو گونه یون سریم عبارت است از

$$[Ce^{3+}] = \frac{0.025 \times 0.01}{0.075} - [Fe^{2+}] \cong \frac{0.0025}{0.075}$$

جدول ۱-۱۶. پتانسیل الکتروود در مقابل SHE در تیتراسیون با Ce^{4+} 0.001M

پتانسیل، V در مقابل SHE		
حجم واکنشگر mL	0.001M Fe^{2+} از	0.001M U^{4+} از
۵۰۰	۰.۰۶۴	۰.۳۱۶
۱۵۰۰	۰.۰۶۹	۰.۳۳۹
۲۰۰۰	۰.۰۷۲	۰.۳۵۲
۲۴۰۰	۰.۰۷۶	۰.۳۷۵
۲۴۹۰	۰.۰۸۲	۰.۴۰۵
۲۵۰۰ \rightarrow نقطه هم‌ارزی \leftarrow	۰.۱۰۶	۰.۷۰۳
۲۵۱۰	۰.۱۳۰	۰.۱۳۰
۲۶۰۰	۰.۱۳۶	۰.۱۳۶
۳۰۰۰	۰.۱۴۰	۰.۱۴۰

* غلظت H_2SO_4 طوری است که $[\text{H}^+] = 1.0$ می‌باشد.

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{2510 \times 0.001 - 5000 \times 0.005}{7510} + [\text{Fe}^{2+}] \cong \frac{0.01}{7510}$$

در اینجا، غلظت آهن (II) نسبت به غلظت تجزیه‌ای دو گونه سریم ناچیز است. جایگزینی در معادله نرنست برای زوج سریم می‌دهد

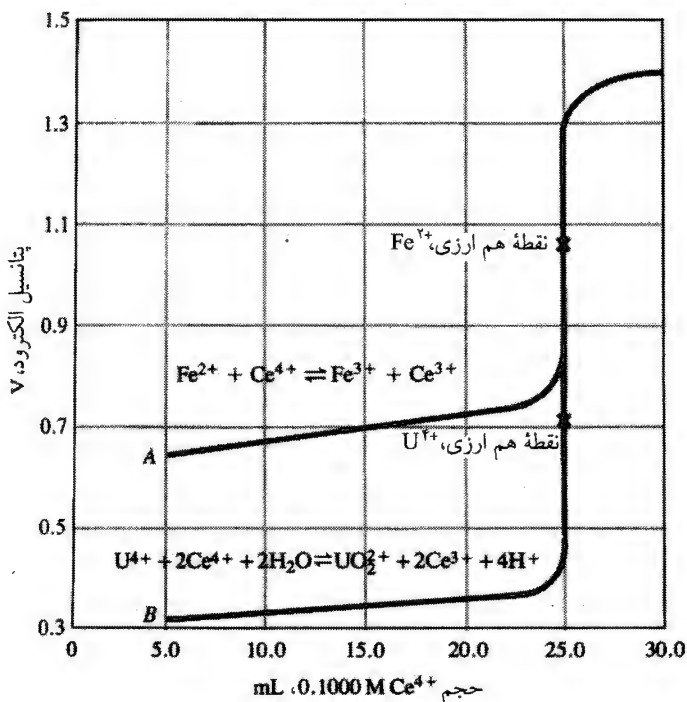
$$E = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = +1.44 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{2500/7510}{0.01/7510}$$

$$= +1.30\text{V}$$

پتانسیل‌های بعد از نقطه هم‌ارزی اضافی در جدول ۱-۱۶ به همین نحو به دست آمده‌اند.

برعکس سایر منحنی‌های تیتراسیونی که تاکنون با آنها برخورد کرده‌ایم، منحنی‌های تیتراسیون اکسایش/کاهش بجز برای محلول‌های خیلی رقیق، مستقل از غلظت‌اند.

منحنی تیتراسیون آهن (II) با سریم (IV) به صورت A در شکل ۳-۱۶ ظاهر می‌شود. این منحنی خیلی شبیه منحنی‌هایی است که در تیتراسیون‌های خنثی‌شدن، رسوبی و تشکیل کمپلکس با آنها سر و کار داشتیم و نقطه هم‌ارزی با تغییر سریعی در تابع عرضها علامت داده می‌شد. از

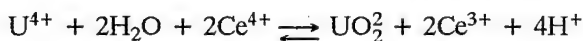


شکل ۱۶-۳. منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون Ce^{4+} ، $A: 0.1000 \text{ M}$ ، تیتراسیون Fe^{2+} از 5.0 mL از 0.05000 M ، $B: 0.05000 \text{ M}$ ، تیتراسیون U^{4+} از 5.0 mL از 0.02500 M

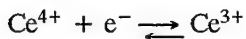
آنجا که پتانسیل الکترود سیستم مستقل از غلظت است، تیتراسیون شامل آهن (II)، 0.00500 M و سریم (IV) 0.00100 M به دست می‌دهد که برای تمام مقاصد عملی مشابه منحنی است که اکنون به دست آوردیم.

مثال ۱۶-۹

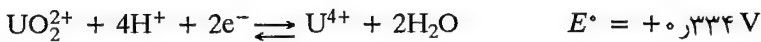
منحنی تیتراسیون واکنش 5.0 mL از U^{4+} ، 0.02500 M با Ce^{4+} ، 0.001000 M را به دست آورید. محلول طی تیتراسیون نسبت به H_2SO_4 ، 1.0 M است (برای سهولت، فرض کنید که $[\text{H}^+]$ این محلول نیز حدود 1.0 M است).



و در پیوست ۴ داریم



$$E^\circ = +1.44 \text{ V}$$



پتانسیل بعد از افزایش ۵۰۰۰ mL از Ce^{4+}

$$\text{U}^{4+} \text{ مقدار اولیه} = 5000 \text{ mL } \text{U}^{4+} \times 0.02500 \frac{\text{mmol } \text{U}^{4+}}{\text{mL } \text{U}^{4+}}$$

$$= 1250 \text{ mmol } \text{U}^{4+}$$

$$\text{مقدار } \text{Ce}^{4+} \text{ افزوده شده} = 5000 \text{ mL } \text{Ce}^{4+} \times 0.1000 \frac{\text{mmol } \text{Ce}^{4+}}{\text{mL } \text{Ce}^{4+}}$$

$$= 5000 \text{ mmol } \text{Ce}^{4+}$$

$$\text{مقدار } \text{UO}_2^{2+} \text{ تشکیل شده} = 5000 \text{ mmol } \text{Ce}^{4+} \times \frac{1 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}}{2 \text{ mmol } \text{Ce}^{4+}}$$

$$= 2500 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}$$

$$\text{مقدار } \text{U}^{4+} \text{ باقیمانده} = 1250 \text{ mmol } \text{U}^{4+} - 2500 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+}$$

$$= \times \frac{1 \text{ mmol } \text{U}^{4+}}{\text{mmol } \text{UO}_2^{2+}} = 1000 \text{ mmol } \text{U}^{4+}$$

$$\text{حجم کل محلول} = (5000 + 5000) \text{ mL} = 10000 \text{ mL}$$

با استفاده از معادله نرنست برای UO_2^{2+} ، داریم

$$E = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4} = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}](1.00)^4}$$

جایگزینی غلظت دو گونه اورانیم می‌دهد

$$E = 0.334 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1000 \text{ mmol } \text{U}^{4+} / 10000 \text{ mL}}{2500 \text{ mmol } \text{UO}_2^{2+} / 10000 \text{ mL}} = 0.316 \text{ V}$$

سایر داده‌های قبل از نقطه هم‌ارزی محاسبه شده بدین طریق، در جدول ۱۶-۱ داده شده است.

پتانسیل نقطه هم‌ارزی

با دنبال کردن روش کار نشان داده شده در مثال ۱۶-۸، داریم

$$E_{eq} = \frac{(2E_{UO_2^{2+}} + E'_{Ce^{4+}})}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[H^+]^4}$$

جایگزینی می‌دهد

$$E_{eq} = \frac{2 \times 0.334 + 1.44}{3} + \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{(1.00)^4} = 0.782 \text{ V}$$

پتانسیل بعد از افزایش ۲۵۱۰ mL از Ce^{4+}

$$U^{4+} \text{ مقدار اولیه} = 50.00 \text{ mL } U^{4+} \times 0.02500 \frac{\text{mmol } U^{4+}}{\text{mL } U^{4+}} \\ = 1.250 \text{ mmol } U^{4+}$$

$$Ce^{4+} \text{ مقدار اضافه شده} = 2510 \text{ mL } Ce^{4+} \times 0.01000 \frac{\text{mmol } Ce^{4+}}{\text{mL } Ce^{4+}} \\ = 25.10 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$Ce^{3+} \text{ مقدار تشکیل شده} = 1.250 \text{ mmol } U^{4+} \times \frac{2 \text{ mmol } Ce^{3+}}{\text{mmol } U^{4+}} \\ = 2.500 \text{ mmol } Ce^{3+}$$

$$Ce^{4+} \text{ مقدار باقیمانده} = 25.10 \text{ mmol } Ce^{4+} - 2.500 \text{ mmol } Ce^{3+}$$

$$= 22.60 \text{ mmol } Ce^{4+}$$

$$\text{حجم محلول} = 7510 \text{ mL}$$

$$[Ce^{3+}] = 2.500 \text{ mmol } Ce^{3+} / 7510 \text{ mL}$$

$$[Ce^{4+}] = 22.60 \text{ mmol } Ce^{4+} / 7510 \text{ mL}$$

جایگزینی در رابطه برای پتانسیل فرمال می‌دهد

$$E = 1.44 - 0.0592 \log \frac{2.500 / 7510}{22.60 / 7510} = 1.30 \text{ V}$$

جدول ۱-۱۶ حاوی سایر داده‌های نقاط بعد از نقطه هم‌ارزی به دست آمده بدین طریق است.

داده‌های در ستون سوم جدول ۱-۱۶ به صورت منحنی B در شکل ۱-۱۶ رسم شده است. دو منحنی در شکل برای حجمهای بزرگتر از 25.10 mL ، یکسان به نظر می‌رسند، زیرا غلظت دو گونهٔ سریم در این ناحیه برابرند. همچنین قابل توجه است که منحنی برای آهن (II) حول نقطه هم‌ارزی متقارن است، در حالی که برای اورانیم (IV) متقارن نیست. به طور کلی منحنی متقارن تنها هنگامی به دست می‌آید که آنالیت و تیترا ن با نسبت مولی ۱:۱ واکنش دهند.

منحنیهای تیتراسیونهای اکساکااشی هنگامی متقارن‌اند که واکنش‌دهنده‌ها با نسبت ۱ به ۱ ترکیب شوند. در غیر این صورت نامتقارن‌اند.

۱۶ ج - ۳. اثر متغیرهای سیستم بر منحنی تیتراسیون

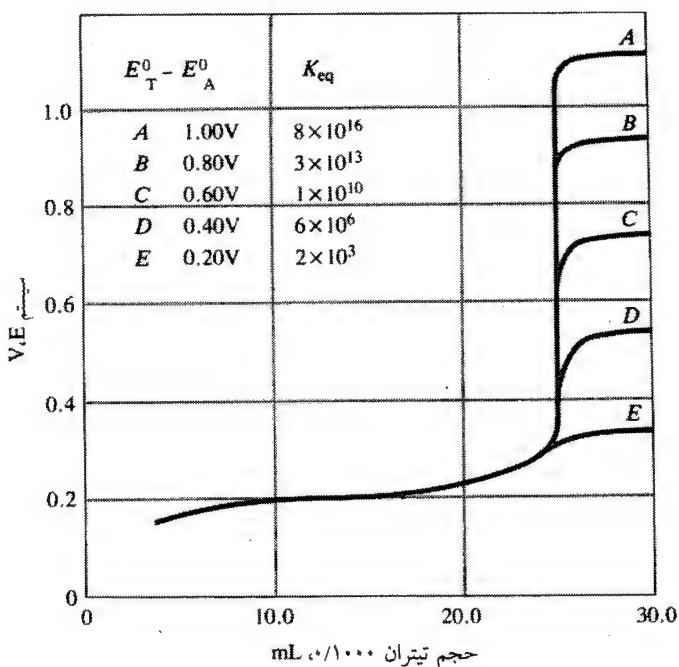
در فصلهای قبل آثار غلظت واکنش‌دهنده‌ها و کامل شدن واکنش بر منحنیهای تیتراسیون را بررسی کردیم. در اینجا آثار این متغیرها را بر منحنیهای تیتراسیون اکسایش/کاهش بحث می‌کنیم.

غلظت واکنش دهنده

به طوری که در بالا دیدیم، سیم E برای تیتراسیون اکسایش/کاهش معمولاً مستقل از رقت است. در نتیجه، منحنی تیتراسیون برای تیتراسیونهای اکسایش/کاهش معمولاً مستقل از غلظت آنالیت و واکنشگر است. این عدم وابستگی برخلاف چیزی است که در سایر انواع منحنیهای تیتراسیونی که با آنها سر و کار داشتیم، مشاهده شد.

کامل شدن واکنش

تغییر در سیم E در ناحیه نقطه هم‌ارزی یک تیتراسیون اکسایش/کاهش با کامل‌تر شدن واکنش، بزرگتر می‌شود. این اثر با دو منحنی در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است. ثابت تعادل برای واکنش سریم (IV) با آهن (II)، برابر $10^{12} \times 7$ ، در حالی که برای $U(IV)$ برابر $10^{37} \times 2$ است. اثر کامل بودن واکنش باز هم در شکل ۱-۱۶ به نمایش گذاشته شده است که منحنیهای تیتراسیون یک واکنش‌دهندهٔ فرضی را با پتانسیل الکتروود استاندارد برای $V = 2.0$ با چند اکسندۀ فرضی با پتانسیلهای استاندارد در گسترهٔ 4.0 تا 1.20 نشان می‌دهد؛ ثابتهای تعادل مربوط بین حدود $10^3 \times 2$ و $10^{16} \times 8$ قرار می‌گیرند. واضح است که بزرگترین تغییر در پتانسیل مربوط به واکنشی است که کاملترین است.



شکل ۱۶-۴. اثر پتانسیل الکتروود تیران بر کامل شدن واکنش. پتانسیل الکتروود استاندارد بری، نالیت (E_A^0) برابر ۲۰۰ V است؛ شروع با منحنی A، پتانسیلهای الکتروود استاندارد برای تیران (E_T^0) به ترتیب ۱۲۰، ۱۰۰، ۸۰، ۶۰، ۴۰ V است. هم آنالیت و هم تیران متحمل تغییر تک الکترونی می شوند.

از این لحاظ، منحنیهای تیتراسیون اکسایش/کاهش مشابه منحنیهای تیتراسیون شامل سایر انواع واکنشهاست.

۱۶ ج - ۴. شناساگر برای تیتراسیون اکسایش/کاهش

دو نوع شناساگر شیمیایی در تیتراسیونهای اکسایش/کاهش به کار برده می شوند. شناساگر ویژه با یکی از شرکت کنندگان در تیتراسیون واکنش می دهد تا رنگی تولید کند. از طرف دیگر، شناساگر اکسایش/کاهش به جای ظاهر شدن یا ناپدید شدن یک گونه خاص طی پیشرفت واکنش، به پتانسیل سیستم جواب می دهد.

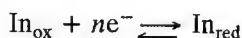
شناساگر ویژه

شاید معروفترین شناساگر ویژه برای یک تیتراسیون اکسایش/کاهش نشاسته باشد که یک کمپلکس آبی تند با ید تشکیل می دهد. ظاهر شدن یا ناپدید شدن این کمپلکس به عنوان یک

شناساگر برای تیتراسیونهای عمل می‌کند که در آنها ید واکنش‌دهنده یا محصول است. یون تیوسیانات به عنوان یک شناساگر ویژه در تیتراسیونها عمل می‌کند که در آنها یون Fe(III) یک شرکت‌کننده است. مثلاً، ناپدید شدن رنگ قرمز کمپلکس تیوسیانات / آهن (III) نقطه پایانی تیتراسیون آهن (III) با تیتان (III) استاندارد را علامت می‌دهد.

شناساگر اکسایش / کاهش

شناساگر اکسایش / کاهش به تغییرات در پتانسیل الکتروستاتیک سیستم جواب می‌دهد. این گونه شناساگر در مقایسه با شناساگر ویژه، کاربردپذیری بیشتری دارد. نیم‌واکنش شناساگر اکسایش / کاهش نوعی را می‌توان به صورت زیر نوشت



در صورتی که واکنش شناساگر برگشت‌ناپذیر باشد، می‌توان نوشت

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \quad (12-16)$$

نوعاً، تغییر رنگ از شکل اکسیده شناساگر به شکل کاهیده به تغییر در نسبت غلظت آنها از حدود

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq \frac{1}{10}$$

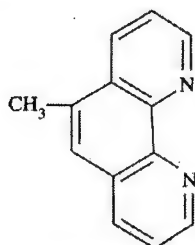
تا

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq \frac{10}{1}$$

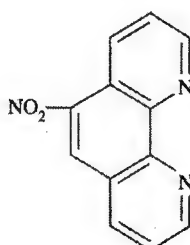
نیاز دارد. لذا، تغییر رنگ یک شناساگر اکسایش / کاهش به یک تغییر حدود ۱۰۰ برابری در نسبت غلظت دو شکل نیاز دارد. تغییر پتانسیل مربوط به این تبدیل را می‌توان با جایگزینی این مقادیر مرزی در معادله ۱۲-۱۶ مشخص ساخت که می‌دهد،

$$E = E^\circ \pm \frac{0.0592}{n} \quad (13-16)$$

در کاهش بسیاری از شناساگرها پروتون درگیر است. برای این گونه شناساگرها، گستره تبدیل به pH نیز وابسته است.



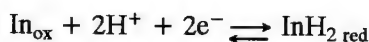
۵-متیل-۱،۱۰-فنانترولین



۵-نیتر-۱،۱۰-فنانترولین

برای اینکه یک شناساگر نوعی متحمل تغییر رنگ مفید می‌شود، تیترا ن باید باعث یک تغییر $n/18$ ولتی در پتانسیل سیستم گردد. برای بسیاری از شناساگرها $n = 2$ و لذا یک تغییر 0.59 ولتی کافی است.

تکلیف: معادله‌ای برای اثر pH بر گستره تغییر رنگ شناساگری به دست آورید که برای آن نیم‌واکنش چنین است



پتانسیلی که تقریباً در آن تغییر رنگ روی می‌دهد به پتانسیل استاندارد سیستم شناساگر خاص بستگی دارد. شناساگرهای نشان داده شده در جدول ۱۶-۲ پتانسیلهای تبدیلی دارند که در گستره از 1.25V تا حدود $0.37\text{V} +$ قرار دارند. با مراجعه مجدد به شکل ۱۶-۳، می‌بینیم که تمام شناساگرها بجز اولی و آخری، تغییر رنگ رضایت بخشی برای تیتراسیونهای شامل تیترا ن A در اختیار می‌گذارند. در مقابل، استفاده از واکنشگر D تنها هنگامی موفقیت آمیز است که تتراسولفونات ایندیگو (یا شناساگری با گستره تغییر رنگ مشابه) به کار رود. نقاط پایانی بسیاری از تیتراسیونهای اکسایش/کاهش را نیز می‌توان به سهولت با قراردادن محلول آنالیت به صورت قسمتی از سلول زیر مشاهده کرد



از ترسیم پتانسیل این سلول به عنوان تابعی از حجم تیترا ن، منحنیهای مشابه منحنیهای شکلهای ۱۶-۳ و ۱۶-۴ به دست می‌آید و نقاط پایانی را می‌توان به طور نموداری ارزیابی کرد. تیتراسیونهای پتانسیومتری در بخش ۱۸ ز بحث می‌شوند.

جدول ۱۶-۲ شناساگرهای اکسایش / کاهش برگزیده *

شرایط	پتانسیل تغییر رنگ، V	رنگ		شناساگر
		کاهیده	اکسیده	
۱ M H ₂ SO ₄	+۱٫۲۵	بنفش - قرمز	آبی کم رنگ	کمپلکس ۵-نیترو-۱۰،۱- فنانترولین آهن (II)
۷-۱۰ M H ₂ SO ₄	+۱٫۱۲	بی رنگ	بنفش - آبی	۳'،۲-دی فنیل آمین دی کربوکسیلیک اسید
۱ M H ₂ SO ₄	+۱٫۱۱	قرمز	آبی کم رنگ	کمپلکس ۱۰،۱-فنانترولین آهن (II)
۱ M H ₂ SO ₄	+۱٫۰۲	قرمز	آبی کم رنگ	کمپلکس ۵-متیل-۱۰،۱- فنانترولین آهن (II)
۰٫۵ M H ₂ SO ₄	+۰٫۹۸	سبز-زرد	قرمز-آبی	اریوگلو سین A
اسید رقیق	+۰٫۸۵	بی رنگ	بنفش - قرمز	دی فنیل آمین سولفونیک اسید
اسید رقیق	+۰٫۷۶	بی رنگ	بنفش	دی فنیل آمین
اسید رقیق	+۰٫۷۶	قرمز	زرد	p-اتوکسی کریزوبیدین
اسید ۱ M	+۰٫۵۳	بی رنگ	آبی	آبی متیلان
اسید ۱ M	+۰٫۳۶	بی رنگ	آبی	تتراسولفونات ایندیگو
اسید ۱ M	+۰٫۲۸	بی رنگ	قرمز	فنوسافرانین

* داده‌ها از مرجع ۱ گرفته شده است.

۱۶.د. سؤالات و مسائل

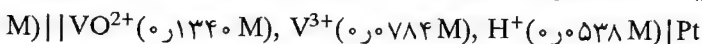
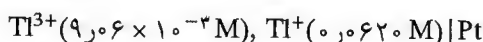
- ۱-۱۶* به طور خلاصه پتانسیل الکتروود یک سیستم را تعریف کنید.
- ۲-۱۶ برای تیتراسیون اکسایش / کاهش، تفاوت بین موارد زیر را به طور خلاصه بیان کنید.
(الف) تعادل و هم‌ارزی
(ب) شناساگر اکسایش / کاهش واقعی و شناساگر ویژه
- ۳-۱۶ تعادل در واکنش اکسایش / کاهش چه شرط منحصر به فردی دارد؟
- ۴-۱۶* چرا منحنی تیتراسیون اکسایش / کاهش را می‌توان با استفاده از پتانسیل الکتروود استاندارد تیتراژ یا واکنش دهنده در معادله نرنست تولید کرد؟
- ۵-۱۶ چگونه محاسبه پتانسیل الکتروود سیستم در نقطه هم‌ارزی با پتانسیل در هر نقطه

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

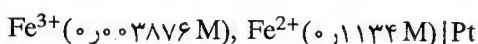
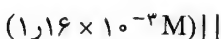
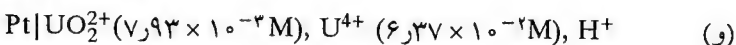
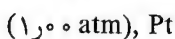
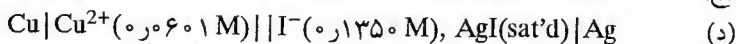
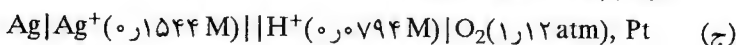
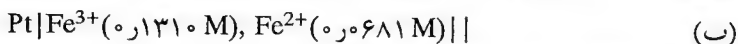
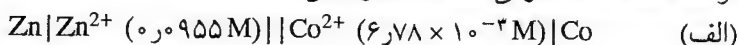
دیگری از تیتراسیون اکسایش/کاهش تفاوت دارد؟

*۶-۱۶. تحت چه شرایطی منحنی تیتراسیون اکسایش/کاهش حول نقطه هم‌ارزی نامتقارن است؟

*۷-۱۶. پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید که سلول به طوری که نوشته شده است، گالوانی است یا الکترولیتی.



*۸-۱۶. پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید که هر سلول به طوری که نوشته شده است، گالوانی است یا الکترولیتی.



*۹-۱۶. پتانسیل سلولهای زیر را محاسبه کنید.

(الف) سلول گالوانی متشکل از یک الکتروست سرب فرو رفته در $0.0848 \text{ M}, \text{Pb}^{2+}$ و یک الکتروست روی در تماس با $0.1364 \text{ M}, \text{Zn}^{2+}$ است.

(ب) سلول گالوانی با دو الکتروست پلاتینی، یکی فرو رفته در محلولی که نسبت به

$0.0301 \text{ M}, \text{Fe}^{3+}$ و نسبت به $0.0760 \text{ M}, \text{Fe}^{2+}$ و دیگر در محلولی که نسبت به

Fe(CN)_6^{4-} ، 0.000309 M و نسبت به $0.0001564 \text{ M Fe(CN)}_6^{3-}$ است.
 * (ج) سلول گالوانی متشکل از یک الکترود هیدروژن استاندارد و یک الکترود پلاتینی فرو رفته در محلولی که $10^{-4} \times 1.46 \text{ M}$ نسبت به TiO^{2+} ، 0.002723 M نسبت به Ti^{3+} است و تا $\text{ph} = 3.00$ بافری شده است.

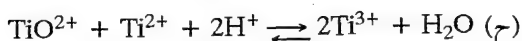
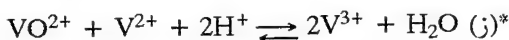
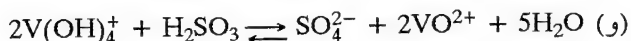
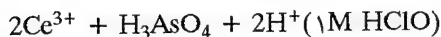
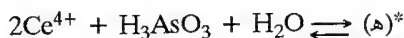
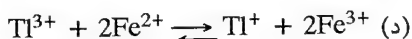
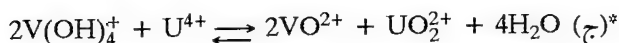
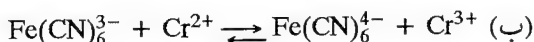
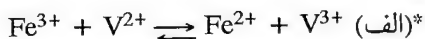
(د) سلول الکترولیتی متشکل از یک الکترود کبالتی فرو رفته در Co^{2+} ، 0.00767 M و یک الکترود پلاتینی در تماس با HCl ، 0.00200 M اکسیژن در الکترود آخری در فشار 1.0 اتمسفر آزاد می‌شود.

* (ه) سلول الکترولیتی متشکل از دو الکترود نقره، یکی در تماس با Ag^+ ، 0.002058 M و دیگری فرو رفته در 0.00791 M KBr که با AgBr سیر شده است.

(و) سلول الکترولیتی با دو الکترود پلاتینی، یکی فرو رفته در محلولی که 0.01523 M نسبت به I^- و 0.00364 M نسبت به I_3^- و دیگری در محلولی که 0.02105 M نسبت به Fe^{3+} و 0.0037 M نسبت به Fe^{2+} است.

* ۱۶-۱۰. با استفاده از نمادگذاری مختصر (صفحه ۴۰۴) سلولهای در شکل ۱۶-۹ را تشریح کنید. هر سلول به یک پل نمکی مجهز است تا تماس الکتریکی بین مخلوطها را در دو محفظه سلول برقرار سازد.

* ۱۶-۱۱. رابطه ثابت تعادل برای واکنشهای زیر را به دست آورید. مقادیر عددی K_{eq} را محاسبه کنید.



* ۱۶-۱۲. پتانسیل الکترود سیستم را در نقطه هم‌ارزی برای هر یک از واکنشهای در ۱۶-۱۱ محاسبه کنید. هر جا که مقداری برای $[\text{H}^+]$ مورد نیاز است و مشخص نشده است، 0.000100 M را به کار ببرید.

*۱۶-۱۳. شناساگری از جدول ۲-۱۶ انتخاب کنید که برای هر یک از تیتراسیونهای در ۱۱-۱۶ مناسب باشد. اگر شناساگر مناسبی وجود ندارد، بنویسید «وجود ندارد».

۱۶-۱۴. منحنیهایی برای تیتراسیونهای زیر رسم کنید. پتانسیل را بعد از افزایش ۱۰۰۰، ۲۵۰۰، ۴۹۰۰، ۴۹۹۰، ۵۰۰۰، ۵۰۱۰، ۵۱۰۰ و ۶۰۰۰ mL واکشگر

محاسبه کنید. در صورت لزوم فرض کنید که $[H^+] = ۱۰۰$ طی تیتراسیون ۱۰۰ .

(الف) * ۵۰۰۰ mL از $۵ \times 10^{-3} M V^{2+}$ با $۵ \times 10^{-3} M Sn^{4+}$.

(ب) ۵۰۰۰ mL از $۵ \times 10^{-3} M Fe(CN)_6^{3-}$ با $۵ \times 10^{-3} M Cr^{2+}$.

(ج) * ۵۰۰۰ mL از $۵ \times 10^{-3} M Fe(CN)_6^{4-}$ با $۵ \times 10^{-3} M Ti^{3+}$.

(د) ۵۰۰۰ mL از $۵ \times 10^{-3} M Fe^{3+}$ با $۵ \times 10^{-3} M Sn^{2+}$.

(ه) * ۵۰۰۰ mL از $۵ \times 10^{-3} M U^{4+}$ با $۲ \times 10^{-3} M MnO_4^-$.

مرجع

1. I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2nd ed., Vol. 1, p. 140. New York: Interscience, 1942.

کاربرد تیتراسیونهای اکسایش / کاهش

این فصل با تهیه محلولهای استاندارد اکسندها و کاهندها و با کاربرد آنها در شیمی تجزیه سروکار دارد. به علاوه، واکنشگرهای کمکی که آنالیت را به یک حالت اکسایش تک تبدیل می‌کنند، تشریح می‌شود [۱].

۱۷ الف. واکنشگرهای اکسنده و کاهنده کمکی

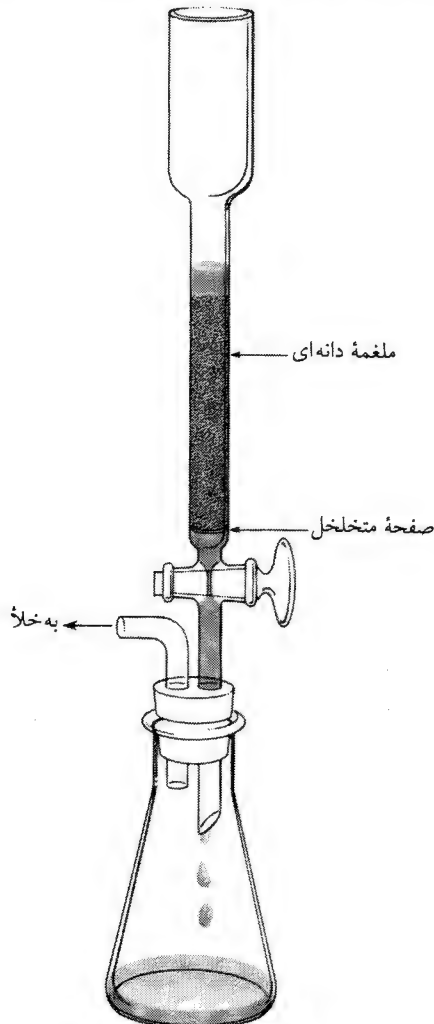
آنالیت در تیتراسیون اکسایش / کاهش باید در آغاز در یک حالت اکسایش تک باشد. معذالک، اغلب مراحل قبل از تیتراسیون (انحلال نمونه و جداسازی مزاحمها) آنالیت را به مخلوطی از حالت‌های اکسایش تبدیل می‌کنند. مثلاً، محلول تشکیل شده هنگام حل کردن نمونه دارای آهن معمولاً حاوی مخلوطی از یونهای آهن (II) و آهن (III) است. چنانچه یک اکسنده استاندارد برای تعیین آهن انتخاب کنیم، باید ابتدا محلول نمونه را با یک عامل کاهنده کمکی مورد عمل قرار دهیم؛ از طرف دیگر، چنانچه در نظر داشته باشیم که با یک کاهنده استاندارد تیترا کنیم، به پیش عمل با یک عامل اکسنده کمکی نیاز داریم [۲].

چنانچه واکنشگری بخواهد به عنوان پیش‌اکسنده یا پیش‌کاهنده مفید باشد، باید به طور کمی با آنالیت واکنش دهد. مضافاً، اضافی واکنشگر باید به سهولت خارج شود، زیرا چنین اضافی بدون شک با محلول استاندارد واکنش می‌دهد.

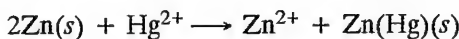
۱۷ الف - ۱. عامل کاهنده کمکی

تعدادی از فلزات عوامل کاهنده خوبی هستند و برای پیش‌کاهش آنالیتها به کار برده شده‌اند. در بین اینها می‌توان از روی، کادمیم، سرب، نیکل، مس و نقره (در حضور یون کلرید) نام برد. میله‌ها یا ورقه‌هایی از فلز را می‌توان مستقیماً در محلول آنالیت فرو برد. بعد از کامل شدن

کاهش، جامد را با دست خارج و با آب آبکشی می‌کنند. محلول آنالیت را صاف می‌کنند تا فلز به شکل دانه‌ای یا گرد خارج شود. به جای صاف کردن، از یک وسیله کاهنده مانند آنچه که در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است [۳] استفاده می‌کنند. در اینجا، فلز به صورت ذرات بسیار ریز در یک لوله شیشه‌ای عمودی نگه داشته شده است که محلول از درون آن با خلأ آرامی خارج می‌شود. فلز موجود در یک وسیله کاهنده معمولاً برای چند صد کاهش کافی است. یک وسیله کاهنده جونز نوعی قطری حدود ۲cm دارد و یک ستون ۴۰ تا ۵۰ سانتیمتری از ملغمه روی را نگه می‌دارد. ملغمه‌سازی با وارد کردن دانه‌های روی برای مدتی کوتاه در محلولی از جیوه (II) کلرید انجام می‌شود:



شکل ۱-۱۷. وسیله کاهنده جونز



تأثیر ملغمه روی به عنوان عامل کاهنده تقریباً مانند فلز خالص است و این مزیت را دارد که از کاهش یونهای هیدروژن توسط روی جلوگیری می‌کند؛ این واکنش مزاحم نه تنها عامل کاهنده را مصرف می‌کند بلکه محلول نمونه را با یونهای روی (II) نیز آلوده می‌سازد. محلولهای کاملاً اسیدی را می‌توان بدون تشکیل قابل توجه هیدروژن، از درون وسیله کاهنده جونز عبور داد.

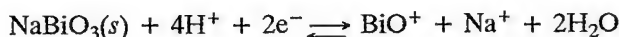
جدول ۱۷-۱ فهرستی از کاربردهای عمده وسیله کاهنده جونز را در اختیار می‌گذارد. در این فهرست همچنین کاهشهایی آمده‌اند که می‌توانند با وسیله کاهنده والدن که در آن نقره فلزی دانه‌ای در یک ستون شیشه‌ای باریک کاهنده است، انجام شوند. نقره عامل کاهنده خوبی نیست مگر اینکه یون کلرید یا یون دیگری حضور داشته باشد که نمک نقره با انحلالپذیری پایینی تشکیل دهد. بدین دلیل، پیش‌کاهشهای با وسیله کاهنده والدن، معمولاً از محلولهای هیدروکلریک اسیدی آنالیت انجام می‌شوند. پوشش نقره کلرید تولیدشده روی فلز را متناوباً با فروبردن یک میله روی به درون محلولی که محتوی ستون را می‌پوشاند، می‌زدایند.

جدول ۱۷-۱ پیشنهاد می‌کند که وسیله کاهنده والدن در مقایسه با وسیله کاهنده جونز تا حدی گزینش‌پذیرتر است.

۱۷ الف - ۲. عامل اکسنده کمکی

سدیم بیسموتات

سدیم بیسموتات یک عامل اکسنده قوی است که قادر است منگنز (II) را به طور کمی به یون پرمنگنات تبدیل کند. انحلالپذیری این نمک بیسموت کم است و فرمول آن معمولاً به صورت NaBiO_3 نوشته می‌شود، گرچه ترکیب دقیق آن تا حدی نامشخص است. اکسایشها با به تعلیق درآوردن بیسموتات در محلول آنالیت و جوشاندن برای مدتی کوتاه انجام می‌شوند. سپس واکنشگر واکنش نکرده با صاف کردن خارج می‌شود. نیم‌واکنش برای کاهش سدیم بیسموتات را می‌توان به صورت زیر نوشت



آمونیم پروکسی دی‌سولفات

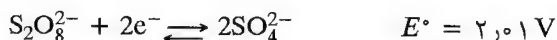
آمونیم پروکسی دی‌سولفات (آمونیم پرسولفات نیز نامیده می‌شود)، عامل اکسنده توانمند دیگری است. این جسم در محلول اسیدی، کرم (III) را به دی‌کرومات، سریم (III) را به سریم (IV) و منگنز (II) را به پرمنگنات تبدیل می‌کند. نیم‌واکنش به صورت زیر است.

جدول ۱۷-۱ کاربرد وسیله کاهنده والدن و وسیله کاهنده جونز*

جونز	والدن
$\text{Zn(Hg)}(s) \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2e^-$	$\text{Ag}(s) + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{AgCl}(s) + e^-$
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^{\pm}$
$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 6\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{MoO}_4 + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{MoO}_2^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}^{**}$	
$\text{V(OH)}_4^+ + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{V(OH)}_4^+ + 2\text{H}^+ + e^- \longrightarrow \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	TiO^{2+} کاهیده نمی شود
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	Cr^{3+} کاهیده نمی شود

* گرفته شده از مرجع [۴].

** مخلوطی از حالت‌های اکسایش به دست می آید. مع ذلک، باز هم می توان وسیله کاهنده جونز را برای تجزیه اورانیم به کار برد، زیرا U^{3+} را می توان با تکان دادن محلول با هوا برای چند دقیقه به U^{4+} تبدیل کرد.



اکسایشها با مقادیر ناچیزی از یون نقره کاتالیز می شوند. واکنشگر اضافی به سهولت با جوشاندن محلول برای مدتی کوتاه تجزیه می شود.



سدیم پروکسید و هیدروژن پروکسید

پروکسید به صورت یک نمک سدیم جامد یا به صورت یک محلول رقیق اسیدی، عامل اکسنده مناسبی است. نیم واکنش هیدروژن پروکسید در محلول اسیدی به صورت زیر است



بعد از کامل شدن اکسایش، واکنشگر اضافی با جوشاندن از محلول حذف می گردد:



۱۷ ب. کاربرد کاهنده‌های استاندارد

محلولهای استاندارد اکثر عوامل کاهنده تمایل دارند با اکسیژن جو واکنش دهند. بدین دلیل، کاهنده‌ها را به‌ندرت برای تیتراسیون مستقیم آنالیت‌های اکسنده به کار می‌برند؛ در عوض روشهای غیرمستقیم را به کار می‌برند. متداولترین دو روش غیرمستقیمی که در بخشهای زیر بحث می‌شوند براساس محلولهای استاندارد یونهای آهن (II) و محلولهای استاندارد سدیم تیوسولفات استوارند.

۱۷ ب - ۱. محلول آهن (II)

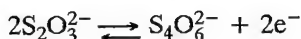
محلول آهن (II) به‌سهولت از آهن (II) آمونیوم سولفات، $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (نمک مُر)، یا از نمک مشابه آهن (II) اتیلن دی‌آمین سولفات، $\text{FeC}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (نمک اوسپر) تهیه می‌شود. اکسایش آهن (II) با هوا به‌سهولت در محلولهای خنثی انجام می‌شود، ولی در حضور اسیدها کند می‌شود و پایدارترین محلول حدود ۵M به نسبت به H_2SO_4 است. چنین محلولی برای بیش از یک روز پایدار نیست (اگر برای این مدت پایدار بماند).

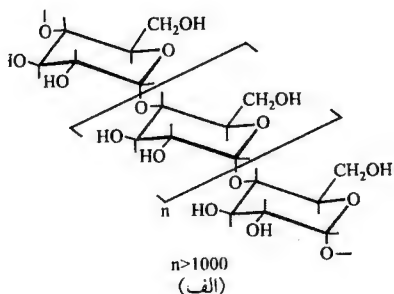
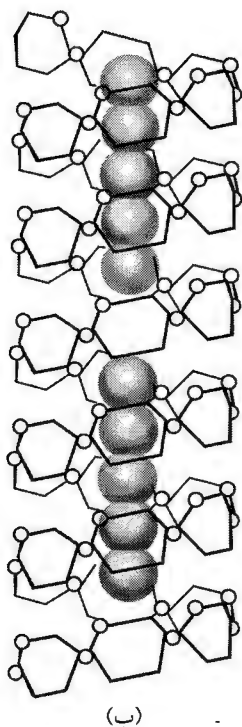
عوامل اکسنده بی‌شماری با مورد عمل قراردادن محلول آنالیت با مقدار اضافی معلومی از آهن (II) استاندارد و سپس تیتراسیون فوری اضافی با محلول استاندارد از پتاسیم دی‌کرومات یا سریم (IV) (بخشهای ۱۷ ج - ۱ و ۱۷ ج - ۲) به‌سهولت تعیین می‌شوند. درست قبل یا بعد از تیتراسیون آنالیت، نسبت حجمی بین اکسنده استاندارد و محلول آهن (II) با نیتراسیون دو یا سه حجم از آخری با اولی به دست می‌آید.

این روش کار در تعیین مواد زیر به کار برده شده است: پروکسیدهای آلی، هیدروکسیل آمین؛ کروم (VI)؛ سریم (IV)؛ مولیبدن (VI)؛ یونهای نیتрат، کلرات و پرکلرات؛ و تعدادی اکسنده دیگر (مثلاً مسائل ۱۷-۳۷ و ۱۷-۳۹ را ببینید).

۱۷ ب - ۲. سدیم تیوسولفات

تیوسولفات یک عامل کاهنده نسبتاً قوی است که به‌طور گسترده‌ای برای تعیین عوامل اکسنده با روش غیرمستقیمی که شامل ید به عنوان یک واسطه است، به کار برده شده است. یون تیوسولفات با ید به‌طور کمی به یون تتراتیونات اکسید می‌شود که نیم‌واکنش آن به صورت زیر است



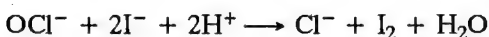


شکل ۱۷-۲. هزاران مولکول گلوکوز بسیار می‌شوند تا مولکول بسیار بزرگی از β -آمیلاز که به طور شمایی نشان داده شده است تشکیل دهند (الف). مولکولهای β -آمیلاز تمایل دارند ساختار مارپیچی به خود گیرند. گونه I_2 به طوری که در شکل (ب) نشان داده شده است، به درون مارپیچ آمیلاز وارد شده‌اند. برای جزئیات بیشتر مرجع ۵ را ببینید.

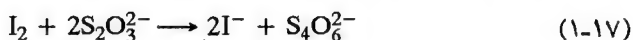
هر یون تیوسولفات در واکنش خود با I_2 ، یک الکترون می‌گیرد.

جنبه کمی بودن واکنش با I_2 منحصر به فرد است. سایر اکسندها، یون تتراتیونات را به طور کامل یا به طور جزئی به یون سولفات اکسید می‌کنند.

روش مورد استفاده برای تعیین عوامل اکسنده شامل افزایش مقدار اضافی نامعلومی پتاسیم یدید به محلول کمی اسیدی از آنالیت است. کاهش آنالیت، یک مقدار هم‌ارز استوکیومتری از I_2 تولید می‌کند. سپس I_2 آزادشده با محلول استاندارد از سدیم تیوسولفات، $Na_2S_2O_3$ ، یکی از محدود عوامل کاهنده‌ای که نسبت به اکسایش با هوا پایدار است، تیتر می‌شود. مثالی از این روش، تعیین سدیم هیپوکلریت در رنگرهاست. نیم‌واکنش به صورت زیر است



(مقدار اضافی نامعلومی از KI)



سدیم تیوسولفات یکی از محدود عوامل کاهنده‌ای است که با هوا اکسید نمی‌شود.

تبدیل کمی یون تیوسولفات به یون تتراتیونات نشان داده شده در شکل ۱۷-۱ به pH کمتر از ۷ نیاز دارد. در صورتی که محلول‌های اسیدی قوی باید تیترو شوند، از اکسایش یدید اضافی با هوا توسط پوشاندن محلول با گازی بی‌اثر مانند کربن دیوکسید یا نیتروژن، باید جلوگیری کرد.

نقطه پایانی تیتراسیون تیوسولفات / ید

محلولی که نسبت به I_2 حدود $5 \times 10^{-6} M$ است، رنگ تشخیص‌پذیری دارد که مربوط به یک قطره محلول ید $0.05 M$ در $100 mL$ است. لذا، در صورتی که محلول آنالیت بی‌رنگ باشد، ناپدید شدن رنگ ید می‌تواند به عنوان شناساگر در تیتراسیون با سدیم تیوسولفات به کار رود. اکثر اوقات تیتراسیون شامل ید با تعلیقی از نشاسته به عنوان شناساگر انجام می‌شود. رنگ آبی تندی که در حضور ید ظاهر می‌شود، به جذب ید به درون زنجیر ماریچی β -آمیروز، یک جزء سازنده درشت مولکولی اکثر نشاسته‌ها نسبت داده می‌شود. α -آمیروز نزدیک به آن، محصول افزایشی قرمزی با ید تشکیل می‌دهد. این واکنش به آسانی برگشت‌پذیر نیست و لذا نامطلوب است. نشاسته به اصطلاح حل‌پذیر که از منابع تجارتي موجود است، عمدتاً متشکل از β -آمیروز است و جزء آلفای آن حذف شده است؛ محلول‌های شناساگر به سهولت از این محصول تهیه می‌شوند.

تعلیق‌های آبی نشاسته عمدتاً به علت اثر باکتری طی چند روز تجزیه می‌شوند. محصولات تجزیه تمایل دارند تا با خواص شناساگر تداخل کنند و ممکن است با ید نیز اکسید شوند. سرعت تجزیه را می‌توان با تهیه ذخیره کردن شناساگر در شرایط استریل با افزایش جیوه (II) یدید یا کلروفرم به عنوان باکتری پای‌کند کرد. شاید ساده‌ترین روش تهیه تعلیق تازه‌ای از شناساگر باشد که تنها به چند دقیقه در روزی که باید مصرف شود، نیاز دارد.

نشاسته در محلول‌های حاوی غلظت‌های زیادی از ید به طور برگشت‌ناپذیر تجزیه می‌شود. بنابراین، در تیتراسیون محلول‌های ید با یون تیوسولفات، مانند تعیین غیرمستقیم اکسنده‌ها، افزایش شناساگر تا نزدیک به کامل شدن تیتراسیون به تأخیر می‌افتد که با تغییر رنگ از قهوه‌ای قرمز تند به زرد کم‌رنگ نشان داده می‌شود. شناساگر را می‌توان در آغاز هنگامی که محلول‌های تیوسولفات مستقیماً با ید تیترو می‌شوند، اضافه کرد.

نشاسته در محلول‌های حاوی غلظت زیادی از I_2 تجزیه می‌شود. در تیتراسیون I_2 اضافی با تیوسولفات، افزایش شناساگر باید به تأخیر بیفتد تا اینکه بیشتر I_2 کاهیده شود.

پایداری محلول سدیم تیوسولفات

گرچه محلولهای سدیم تیوسولفات در مقابل اکسایش با هوا مقاوم اند، ولی تمایل دارند تجزیه شوند و گوگرد و یون هیدروژن سولفیت تولید کنند.



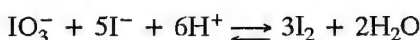
متغیرهایی که بر سرعت این واکنش مؤثرند عبارت اند از pH، حضور جانوران ذره‌بینی، غلظت محلول، حضور یونهای مس (II) و نورخورشید. این متغیرها ممکن است باعث شوند تا غلظت محلول تیوسولفات طی چند هفته حدود چند درصد تغییر کند. از طرف دیگر، دقت زیاد باعث می‌شود که محلول تنها به استاندارد کردن مجدد گهگاه نیاز داشته باشد.

سرعت تجزیه و واکنش با اسیدی شدن محلول به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. مهمترین عامل تک برای ناپایداری محلولهای تیوسولفات خنثی یا کمی اسیدی، باکتری‌ای است که یون تیوسولفات را به یونهای سولفیت و سولفات و همچنین به گوگرد عنصری متابولیز می‌کند. برای به حداقل رساندن این مسئله، محلولهای استاندارد را در شرایط نسبتاً استریل تهیه می‌کنند. به نظر می‌رسد که فعالیت باکتری در pH بین ۹ و ۱۰ به حداقل می‌رسد که تا حدی پایداری زیادتر واکنشگر را در محلولهای کمی بازی توجیه می‌کند. حضور یک باکتری‌کش مانند کلروفرم، سدیم بنزوات یا جیوه (II) یدید نیز تجزیه را کند می‌کند.

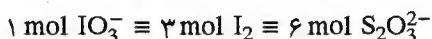
هنگامی که سدیم تیوسولفات به یک محیط اسیدی قوی اضافه شود، در نتیجه رسوب گوگرد عنصری، تقریباً بلافاصله یک تاری ظاهر می‌شود. این واکنش حتی در محلول خنثی با چنان سرعتی پیش می‌رود که سدیم تیوسولفات استاندارد باید متناوباً دوباره استاندارد شود.

استاندارد کردن محلول تیوسولفات

پتاسیم یدات یک استاندارد اولیه عالی برای محلولهای تیوسولفات است. در این کاربرد، مقادیر توزین شده‌ای از واکنشگر با خلوص استاندارد اولیه را در آب حاوی مقداری اضافی از پتاسیم یدید حل می‌کنند. هنگامی که این مخلوط با اسید قوی اسیدی شود، بلافاصله واکنش زیر رخ می‌دهد



سپس ید آزاد شده را با محلول تیوسولفات تیترو می‌کنند. استوکیومتری واکنش چنین است



مثال ۱-۱۷

محلولی از سدیم تیوسولفات با حل کردن ۰٫۱۲۱۰ g از KIO_3 (۲۱۴٫۰۰ g/mol) در آب، افزودن مقداری اضافی از KI و اسیدی کردن با HCl، استاندارد شد. ید آزاد شده به ۴۱٫۶۴ mL محلول تیوسولفات نیاز داشت تا کمپلکس ید / نشاسته آبی را بی‌رنگ کند. مولاریته $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ را محاسبه کنید.

$$\text{مقدار } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0.1210 \text{ g KIO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{0.21400 \text{ g KIO}_3} \times \frac{6 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mmol KIO}_3}$$

$$= 3.3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{3.3925 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41.64 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.08147 \text{ M}$$

سایر استانداردهای اولیه برای سدیم تیوسولفات عبارت‌اند از پتاسیم دی‌کرومات، پتاسیم برمات، پتاسیم هیدروژن یدات، پتاسیم فری‌سیانید و مس فلزی. تمام این ترکیبات هنگامی که مقدار اضافی از پتاسیم یدید مورد عمل قرار گیرند، مقادیر استوکیومتری از ید آزاد می‌کنند.

کاربرد محلولهای سدیم تیوسولفات

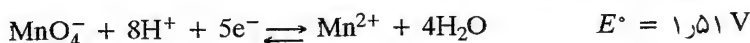
اجسام متعددی را می‌توان با روش غیرمستقیم شامل تیتراسیون با سدیم تیوسولفات تعیین کرد؛ کاربردهای نوعی در جدول ۱۷-۲ جمع‌بندی شده است.

۱۷ ج. کاربرد اکسنده‌های استاندارد

خواص پنج عامل اکسندهٔ حجمی که بیشترین کاربرد را دارند در جدول ۱۷-۳ جمع‌بندی شده است. توجه کنید که پتانسیل استاندارد این واکنشگرها از ۰٫۵ تا ۱٫۵ V تغییر می‌کند. انتخاب بین این اجسام به قدرت آنالیت به عنوان یک عامل کاهنده، سرعت واکنش بین اکسنده و آنالیت، پایداری محلولهای اکسندهٔ استاندارد، قیمت و فراهم بودن شناساگری رضایت‌بخش بستگی دارد.

۱۷ ج-۱. اکسنده‌های قوی - پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV)

محلولهای یون پرمنگنات و سدیم (IV) عوامل اکسندهٔ قوی هستند که کاربردهایی مشابه یکدیگر دارند. نیم‌واکنش این دو به صورت زیر است



جدول ۱۷-۲. برخی از کاربردهای سدیم تیوسولفات به عنوان کاهنده

شرایط خاص	نیم واکنش	آنالیت
محلول اسیدی	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	IO_4^-
محلول خنثی	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	
اسید قوی	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	IO_3^-
اسید قوی	$\text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	ClO_3^- , BrO_3^-
	$\text{X}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{X}^-$	Cl_2 , Br_2
	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO(g)} + \text{H}_2\text{O}$	NO_2^-
	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI(s)}$	Cu_2^{+}
محلول بازی	$\text{O}_2 + 4\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Mn(OH)}_3(\text{s})$	O_2
محلول اسیدی	$\text{Mn(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	O_3
	$\text{ROOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	پروکسید آلی



پتانسیل فرمال نشان داده شده برای کاهش سریم (IV) برای محلولی است که نسبت به $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ است. پتانسیل فرمال در پرکلریک اسید 1 M و نیتریک اسید 1 M ، به ترتیب 1.70 V و 1.61 V است. محلول سریم (IV) در دو اسید آخری خیلی پایدار نیست و لذا کاربرد محدودی دارد.

نیم واکنش نشان داده شده برای یون پرمنگنات تنها در محلولی انجام می شود که 1 M یا بیشتر نسبت به یک اسید قوی باشد. در محیط اسیدی کمتر، بسته به شرایط، محصول ممکن است Mn (III) ، Mn (IV) یا Mn (VI) باشد.

مقایسه دو واکنشگر

برای تمام مقاصد عملی، قدرت اکسندگی محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) قابل مقایسه است. مع ذلک، محلول سریم (IV) در سولفوریک اسید به طور نامحدود پایدار است، در حالی که محلول پرمنگنات به کندی تجزیه می شود و لذا گهگاه به استاندارد کردن مجدد نیاز دارد.

جدول ۱۷-۳ برخی از اکسنده‌های متداول مورد استفاده به عنوان محلولهای استاندارد

واکنشگر و فرمول	محصول کاهش	پتانسیل استاندارد	استاندارد شده با	شناساگر*	پایداری ⁺
پتاسیم پرمنگنات، KMnO ₄	Mn ²⁺	۱٫۵۱**	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, As ₂ O ₃	MnO ₄ ⁻	(ب)
پتاسیم برمات، KBrO ₃	Br ⁻	۱٫۴۴**	KBrO ₃	(۱)	(الف)
سیریم (IV)، Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	۱٫۴۴**	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, As ₂ O ₃	(۲)	(الف)
پتاسیم دی کرومات، K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺	۱٫۳۳**	K ₂ Cr ₂ O ₇ . Fe	(۳)	(الف)
یُد، I ₂	I ⁻	۰٫۵۳۶**	BaSO ₃ . H ₂ O, Na ₂ S ₂ O ₃	نشاسته	(ج)

* (۱) α- نفتوفلاون؛ (۲) کمپلکس ۱۰،۱۰- فنانترولین آهن (II) (فروبین)؛ (۳) دی فنیل آمین سولفونیک اسید.

⁺(الف) بی نهایت پایدار؛ (ب) نسبتاً پایدار، به استاندارد کردن متناوب نیاز دارد؛ (ج) تا حدی ناپایدار، به استاندارد کردن متعدد نیاز دارد.

** E^۰ در ۱ M H₂SO₄

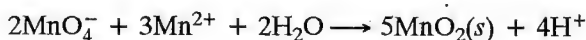
مضافاً، محلول سیریم (IV) در سولفوریک اسید یون کلرید را اکسید نمی‌کند و لذا می‌تواند برای تیتراسیون آنالیت در هیدروکلریک اسید به کار برده شود؛ در مقابل یون پرمنگنات را نمی‌توان با محلول هیدروکلریک اسید به کار برد مگر اینکه احتیاط لازم به عمل آید تا از اکسایش کند یون کلرید که به مصرف زیاد واکنشگر استاندارد منجر می‌شود، جلوگیری کند. مزیت دیگر سیریم (IV) این است که نمک با خلوص استاندارد اولیه واکنشگر موجود است و لذا امکان تهیه مستقیم محلولهای استاندارد وجود دارد.

علی‌رغم این مزیت‌های محلول سیریم نسبت به محلولهای پرمنگنات، کاربرد محلول آخری بیشتر است. یک دلیل رنگ تند محلول پرمنگنات است که برای عمل به عنوان شناساگر تیتراسیون کافی است. دلیل دیگر معروفیت محلول پرمنگنات به علت قیمت مناسب آن است. قیمت ۱ L از محلول ۰٫۰۲ M حدود ۰٫۰۸ دلار است، در حالی که ۱ L از محلول سیریم (IV) با همان قدرت حدود ۲٫۲۰ دلار است (۴٫۴۰ دلار اگر خلوص استاندارد اولیه به کار برده شود). عیب دیگر محلول سیریم (IV) تمایل آن برای تشکیل رسوب نمکهای بازی در محلولی است که کمتر از ۱ M به نسبت به اسید قوی است.

نقاط پایانی

یک خاصیت مفید محلول پتاسیم پرمنگنات رنگ ارغوانی تند آن است که کافی است تا به عنوان یک شناساگر برای اکثر تیتراسیونها عمل کند. حجمی به کمی ۰.۱ تا ۰.۲ mL در محلول ۰.۰۲ M، رنگی قابل تشخیص به ۱۰۰ mL آب می دهد. در صورتی که محلول پرمنگنات خیلی رقیق باشد، دی فنیل آمین سولفونیک اسید یا کمپلکس ۱، ۱۰- فنانترولین آهن (II) (جدول ۱۶-۲) نقطه پایانی تیزی در اختیار می گذارد.

نقطه پایانی پرمنگنات دائمی نیست، زیرا یون پرمنگنات اضافی به کندی با غلظت نسبتاً زیاد یونهای منگنز (II) ی موجود در نقطه پایانی واکنش می دهد.



ثابت تعادل این واکنش حدود 10^{47} است که نشان می دهد غلظت تعادلی یون پرمنگنات حتی در محیط به شدت اسیدی، بسیار کوچک است. خوشبختانه، سرعتی که در آن این واکنش به تعادل می رسد به حدی کند است که نقطه پایانی تنها به تدریج طی حدود ۳۰ ثانیه محو می شود. محلول سریم (IV) نارنجی زرد است ولی رنگ آن به حد کافی تند نیست تا به عنوان شناساگر در تیتراسیون عمل کند. چند شناساگر اکسایش/ کاهش برای تیتراسیون با محلول استاندارد سریم (IV) موجود است. متداولترین این شناساگرها، کمپلکس آهن (II) ی ۱، ۱۰- فنانترولین یا یکی از مشتقات استخلافی آن است (جدول ۱۶-۲).

تهیه و پایداری محلولهای استاندارد

محلولهای آبی پرمنگنات کاملاً پایدار نیستند، زیرا یون تمایل دارد آب را اکسید کند:



گرچه ثابت تعادل این واکنش نشان می دهد که محصولات مرجع اند، ولی چنانچه محلولهای پرمنگنات با دقت تهیه شوند، پایداری مناسبی دارند، زیرا واکنش تجزیه کند است. این واکنش با نور، گرما، اسیدها، بازها، منگنز (II) و منگزدیوکسید کاتالیزور می شود.

محلولهای نسبتاً پایدار یون پرمنگنات را می توان تهیه کرد، در صورتی که آثار این کاتالیزورها، به ویژه منگزدیوکسید به حل رسانده شود. منگزدیوکسید حتی در خالصترین پتاسیم پرمنگنات جامد یک آلوده کننده است. مضافاً این ترکیب در محلولهای تازه تهیه شده واکنشگر، در اثر واکنش یون پرمنگنات با مواد آلی و گرد و غبار موجود در آبی که برای تهیه محلول به کار می رود، تشکیل می شود. خارج کردن منگزدیوکسید با صاف کردن قبل از استاندارد کردن، پایداری محلولهای استاندارد را به طور قابل ملاحظه ای افزایش می دهد. قبل از

صاف کردن اجازه می‌دهند محلول واکنشگر برای حدود ۲۴ ساعت بایستد یا برای مدتی کوتاه گرما می‌دهند تا اکسایش گونه‌های آبی را که معمولاً به مقادیر کمی در آب مقطر یا یون زدوده حضور دارند سرعت بخشد. کاغذ را نمی‌توان برای صاف کردن به کار برد، زیرا که یون پرمنگنات با آن واکنش می‌دهد و منگنز دیوکسید زیاده‌تری تشکیل می‌شود.

محلولهای پرمنگنات استاندارد شده را باید در تاریکی نگه داشت. در صورتی که جامدی در محلول یا روی دیواره بطری ذخیره مشاهده شود، به صاف کردن و استاندارد کردن مجدد نیاز دارد. در هر صورت استاندارد کردن مجدد هر یک یا دو هفته برای احتیاط خوب است.

محلولهای پرمنگنات در صورتی پایداری متوسطی دارند که عاری از منگنز دیوکسید شوند و در ظرف تیره‌ای ذخیره گردند.

محلولهای حاوی پرمنگنات استاندارد اضافی نباید هرگز گرما داده شوند، زیرا با اکسید کردن آب تجزیه می‌شوند. این تجزیه را نمی‌توان با یک محلول شاهد جبران کرد. از طرف دیگر، می‌توان محلولهای اسیدی داغ کاهنده‌ها را با پرمنگنات بدون خطا تیترا کرد، مشروط بر اینکه واکنشگر به کندی اضافه شود به نحوی که مقادیر اضافی زیادی انباشته نشود.

مثال ۱۷-۲

توضیح دهید چگونه می‌توانید ۲۰ L محلول تقریباً ۰.۱۰ M از KMnO_4 (۱۵۸.۰۳ g/mol) تهیه کنید.

$$\begin{aligned} \text{جرم } \text{KMnO}_4 \text{ مورد نیاز} &= 20 \text{ L} \times 0.10 \frac{\text{mol } \text{KMnO}_4}{\text{L}} \times \frac{158.03 \text{ g } \text{KMnO}_4}{\text{mol } \text{KMnO}_4} \\ &= 316 \text{ g} \end{aligned}$$

حدود ۳۲ g از KMnO_4 را در کمی آب حل کنید. بعد از کامل شدن انحلال، آب بیفزایید تا حجم به حدود ۲۰ L برسد محلول را برای مدتی کوتاه تا جوشیدن گرما دهید و بگذارید بایستد تا خنک شود. از درون بوتله صافی شیشه‌ای صاف و در بطری تمیز تیره‌ای نگه دارید.

ترکیباتی که بیشترین کاربرد را برای تهیه سریم (IV) دارند در جدول ۱۷-۴ فهرست شده‌اند. سریم آمونیوم نیترات با خلوص استاندارد اولیه به‌طور تجارتي موجود است و می‌تواند برای تهیه محلولهای کاتیون با توزین مستقیم به کار رود. اکثراً، سریم (IV) آمونیوم نیترات یا سریک هیدروکسید با خلوص واکنشگری ارزانتر برای تهیه محلولهای به کار می‌روند و متعاقباً استاندارد می‌شوند. در هر حال، واکنشگر در محلولی حل می‌شود که حداقل ۱ M به نسبت به H_2SO_4

جدول ۴-۱۷ ترکیبات سریم (IV) سفید تجزیه‌ای

نام	فرمول	جرم مولکولی
سریم (IV) آمونیوم نیترات	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$	۵۴۸٫۲
سریم (IV) آمونیوم سولفات	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۶۳۲٫۶
سریم (IV) هیدروکسید	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	۲۰۸٫۱
سریم (IV) هیدروژن سولفات	$\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$	۵۲۸٫۴

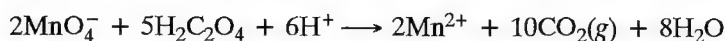
است تا از رسوب نمکهای بازی جلوگیری کند.

محلولهای سولفوریک اسیدی سریم (IV) به طور قابل توجهی پایدارند و می‌توانند برای ماهها یا گرمادادن در 100°C برای مدتی طولانی بدون تغییر در غلظت نگهداری شوند.

استانداردهای اولیه

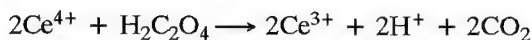
چند استاندارد اولیه عالی برای استاندارد کردن محلولهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV) موجود است.

سدیم اکسالات. سدیم اکسالات به طور گسترده‌ای برای استاندارد کردن محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) به کار می‌رود. یون اکسالات در محلولهای اسیدی به اسید تفکیک نشده تبدیل می‌شود. لذا، واکنش آن با پرمنگنات را می‌توان به صورت زیر نوشت



محصولات اکسایش یکسانی با سریم (IV) تشکیل می‌شود.

واکنش بین Ce^{4+} و $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ به صورت زیر است



واکنش بین یون پرمنگنات و اکسالیک اسید پیچیده است و حتی در دمای بالا به کندی پیش می‌رود مگر اینکه منگنز (II) به عنوان کاتالیزور حضور داشته باشد. لذا، هنگامی که اولین چند میلی‌لیتر پرمنگنات استاندارد به محلول داغی از اکسالیک اسید اضافه می‌شود، به چند ثانیه نیاز دارد تا رنگ یون پرمنگنات ناپدید شود. مع‌ذالک، با زیاد شدن غلظت منگنز (II)، در نتیجه خود کاتالیزوری (صفحه رنگی ۱۷ را ببینید)، واکنش با سرعت بیشتر و بیشتری پیش می‌رود.

مشاهده شده است که چنانچه محلولهای سدیم اکسالات در 60°C تا 90°C تیترا شوند، مصرف پرمنگنات ۱٪ تا ۴٪ کمتر از مقدار نظری است که به اکسایش قسمتی از اکسالیک

خودکاتالیزوری نوعی کاتالیز کردن است که در آن محصول واکنش، واکنش را کاتالیز می‌کند. این پدیده باعث می‌شود که سرعت واکنش با زمان زیاد شود.

اسید با هوا نسبت داده می‌شود. از این مقدار خطای کوچک می‌توان با افزایش ۹۰٪ تا ۹۵٪ مقدار پرمنگنات نظری به محلول سرد اکسالات جلوگیری کرد. بعد از اینکه پرمنگنات اضافه شده به طور کامل مصرف شد (که با ناپدید شدن رنگ نشان داده می‌شود)، محلول را تا حدود 60°C گرما می‌دهند و تا رنگ صورتی که برای حدود 30 ثانیه باقی بماند، تیترو می‌کنند. عیب این روش این است که به دانستن قبلی غلظت تقریبی پرمنگنات نیاز است تا بتوان حجم اولیه مناسبی از آن را افزود. برای اکثر مقاصد، تیتراسیون مستقیم محلول اکسالیک اسید داغ داده‌های کافی (معمولاً ۲۰٪ تا ۳۰٪ زیاد) در اختیار می‌گذارد. چنانچه به صحت بیشتری نیاز باشد، تیتراسیون مستقیمی از محلول داغ قسمتی از استاندارد اولیه را می‌تون انجام داد و متعاقب آن تیتراسیون دو یا سه حجم دیگر از استاندارد را که در آنها محلول تا انتهای تیتراسیون گرم نمی‌شود تکرار کرد.

استاندارد کردن سریم (IV) در مقابل سدیم اکسالات معمولاً در 50°C در محلول هیدروکلریک اسید حاوی ید مونوکلرید به عنوان کاتالیزور انجام می‌شود.

مثال ۱۷-۳

در نظر داریم محلول در مثال ۱۷-۲ را در مقابل $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ خالص (134.00 g/mol) استاندارد کنیم. چنانچه بخواهیم بین ۳۰ و ۴۵ mL واکنشگر برای استاندارد کردن به کار ببریم، چه گستره‌ای از جرمهای استاندارد اولیه را باید وزن کنیم؟ برای تیتراسیون ۳۰ میلی‌لیتری

$$\text{مقدار KMnO}_4 = 30 \text{ mL KMnO}_4 \times 0.010 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} = 0.30 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$\begin{aligned} \text{جرم Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 0.30 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ mmol KMnO}_4} \\ &\times 0.134 \frac{\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.101 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \end{aligned}$$

چنانچه به همین نحو عمل کنیم، برای تیتراسیون ۴۵ میلی‌لیتری داریم

$$\text{جرم Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 45 \times 0.010 \times \frac{5}{2} \times 0.134 = 0.151 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

لذا، باید بین ۰.۱۰ و ۰.۱۵g نمونه از استاندارد اولیه وزن کنیم.

مثال ۱۷-۴

دقیقاً ۳۳.۳۱ mL از محلول در مثال ۱۷-۲ برای تیتراسیون ۰.۱۲۷۸g نمونه استاندارد اولیه $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ مصرف شد. مولاریته واکنشگر KMnO_4 چه بود؟

$$\begin{aligned}\text{مقدار } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 0.1278 \text{ g } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \text{ g } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \\ &= 0.95373 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c_{\text{KMnO}_4} &= 0.95373 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol } \text{KMnO}_4}{5 \text{ mmol } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1}{33.31 \text{ mL } \text{KMnO}_4} \\ &= 0.01145 \text{ M}\end{aligned}$$

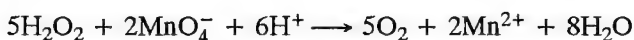
کاربرد محلولهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV)

برخی از کاربردهای زیاد محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) در اندازه‌گیریهای حجمی گونه‌های معدنی در جدول ۱۷-۵ آمده است. هر دو واکنشگر در تعیین ترکیبات آلی دارای گروههای عاملی اکسیدپذیر نیز به کار برده شده‌اند.

محلولهای KMnO_4 و Ce^{4+} را همچنین می‌توان با سیستم آهنی الکترولیتی یا با پتاسیم یدید استاندارد کرد.

مثال ۱۷-۵

محلولهای آبی حاوی تقریباً ۳٪ (w/w) از H_2O_2 در داروخانه‌ها به عنوان ضد عفونی‌کننده به فروش می‌رسند. روشی برای تعیین میزان پروکسید چنین ترکیبی با استفاده از محلول استاندارد تشریح شده در مثالهای ۱۷-۳ و ۱۷-۴ پیشنهاد کنید. فرض کنید که در نظر دارید بین ۳۵ و ۴۵ mL از واکنشگر برای تیتراسیون مصرف کنید. واکنش چنین است



مقدار KMnO_4 در ۳۵ تا ۴۵ mL از واکنشگر مقادیر زیر قرار دارد

جدول ۵-۱۷ برخی از کاربردهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV) در محلول اسیدی

شرایط ویژه	نیم واکنش	آنالیت
پیش کاهش با Zn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	Sn
	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	H_2O_2
پیش کاهش با ZnCl_2 یا با کاهنده جونز یا والدن	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	Fe
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
پیش کاهش با ملغمه Bi یا SO_2	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^-$	V
پیش کاهش با کاهنده جونز	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Mo
پیش کاهش با Zn یا Cd	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	W
پیش کاهش با کاهنده جونز	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	U
پیش کاهش با کاهنده جونز	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	Ti
اکسالاتهای فلزی کم محلول صاف، شسته و در اسید حل می شود، اکسالیکی اسید آزاد شده تیترا می شود.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
زمان واکنش ۱۵ دقیقه؛ KMnO_4 اضافی تیتراسیون معکوس می شود.	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$, Co, Zn, Ca, Mg
به صورت $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ رسوب، صاف و در KMnO_4 حل می شود؛	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	Ag, Pb
KMnO_4 اضافی تیتراسیون معکوس می شود.	$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	HNO_2
به صورت $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{OAc})_9$ رسوب، صاف، شسته و حل می شود؛ U	$\text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + 11e^-$	K
به صورت بالا تعیین می شود.	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Na

$$\begin{aligned} \text{مقدار KMnO}_4 &= 35 \text{ mL KMnO}_4 \times 0.01145 \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4} \\ &= 0.401 \text{ mmol KMnO}_4 \end{aligned}$$

$$\text{مقدار KMnO}_4 = 45 \times 0.01145 = 0.515 \text{ mmol KMnO}_4$$

مقادیر H_2O_2 ی مصرف شده با این مقادیر از KMnO_4 عبارت است از

$$\text{مقدار H}_2\text{O}_2 = 0.401 \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mmol H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mmol MnO}_4} = 1.00 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

$$\text{مقدار H}_2\text{O}_2 = 0.515 \times \frac{5}{2} = 1.29 \text{ mmol H}_2\text{O}_2$$

بنابراین، نیاز داریم نمونه‌ای برداریم که حاوی از ۱.۰۰ تا ۱.۲۹ mmol H_2O_2 باشد.

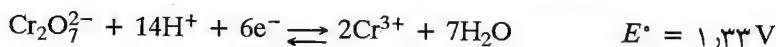
$$\text{جرم نمونه} = 1.00 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 \times 0.03401 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{mmol H}_2\text{O}_2} \times \frac{100 \text{ g نمونه}}{3 \text{ g H}_2\text{O}_2} = 1.1 \text{ g نمونه}$$

$$\text{جرم نمونه} = 1.29 \times 0.03401 \times \frac{100}{3} = 1.5 \text{ g نمونه}$$

لذا باید نمونه‌های ۱.۱ تا ۱.۵ گرمی برداریم. این نمونه‌ها را باید با آبی که قبل از تیتراسیون با H_2SO_4 کمی اسیدی شده است به حجم ۷۵ تا ۱۰۰ mL برسانیم.

۱۷ ج-۲. پتاسیم دی‌کرومات

یون دی‌کرومات در کاربردهای تجزیه‌ای خود به یون کروم (III) کاهش می‌شود:



تیتراسیونهای با دی‌کرومات اغلب در محلولهایی انجام می‌شوند که نسبت به هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید تقریباً ۱ M هستند. پتانسیل فرمال نیم‌واکنش در این محیطها ۱.۰ تا ۱.۱ V است. محلولهای پتاسیم دی‌کرومات به طور نامحدودی پایدارند، می‌توانند بدون تجزیه شدن جوشانده شوند و با هیدروکلریک اسید واکنش نمی‌دهند. مضافاً، واکنشگر با خلوص استاندارد اولیه به طور تجارتي با قیمت مناسب موجود است. عیب پتاسیم دی‌کرومات در مقایسه با سریم (IV) یا یون پرمنگنات، پتانسیل الکتروکتر کمتر آن و کندی واکنش آن با برخی از واکنشگرهای کاهنده است.

تهیه، خواص و کاربرد محلولهای دی‌کرومات

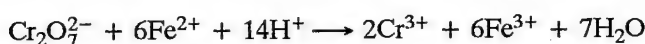
برای اکثر اهداف، پتاسیم دی‌کرومات با خلوص واکنشگری به اندازه کافی خالص است تا تهیه

محلولهای استاندارد را ممکن سازد؛ جسم جامد را قبل از توزین به سادگی در 150°C تا 200°C خشک می‌کنند.

شدت رنگ نارنجی محلول دی‌کرومات برای استفاده در آشکارسازی نقطه پایانی کافی نیست. مع‌ذالک، دی‌فنیل آمین سولفونیک اسید، (جدول ۱۶-۲) شناساگری عالی برای تیتراسیونهای با این واکنشگر است. شکل اکسیده شناساگر بنفش و شکل کاهش یافته آن اساساً بی‌رنگ است؛ لذا تغییر رنگ مشاهده شده در تیتراسیون مستقیم از سبز کرم (III) به بنفش است.

کاربرد محلولهای پتاسیم دی‌کرومات

کاربرد عمده دی‌کرومات برای تیتراسیون حجمی آهن (II) مبتنی بر واکنش زیر است

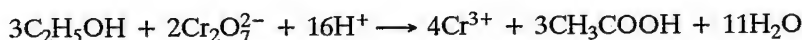


این تیتراسیون اغلب در حضور غلظت متوسطی از هیدروکلریک اسید انجام می‌شود. واکنش دی‌کرومات با آهن (II) به طور وسیعی برای تعیین غیرمستقیم تعداد زیادی از عوامل اکسنده به کار رفته است. در این کاربردها، مقدار اضافی معلومی از محلول آهن (II) به محلول اسیدی آنالیت افزوده می‌شود. آهن (II) اضافی با پتاسیم دی‌کرومات (بخش ۱۷-ب-۱) تیتراسیون معکوس می‌شود. استاندارد کردن محلول آهن (II) توسط تیتراسیون با دی‌کرومات همزمان با تجزیه انجام می‌شود، زیرا محلولهای آهن (II) تمایل دارند با هوا اکسید شوند. این روش برای تعیین یونهای نیتрат، کلرات، پرمنگنات و دی‌کرومات و همچنین پروکسیدهای آلی و چند عامل اکسنده دیگر به کار رفته است.

محلولهای استاندارد $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ این مزیت را دارند که به طور نامحدود پایدارند HCl را اکسید نمی‌کنند. مضافاً، این جسم با خلوص استاندارد اولیه و ارزان و به طور تجارتي موجود است.

مثال ۱۷-۶

نمونه ۵۰۰ میلی لیتری از نوشابه‌ای در بالن حجم‌سنجی تا ۱۰۰۰ mL رقیق شد. اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) در حجم ۲۵۰۰ میلی لیتری از محلول رقیق شده به درون ۵۰۰ mL از $0.02000\text{M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تقطیر و با گرم کردن به استیک اسید اکسید شد. واکنش به صورت زیر است،



بعد از سرد کردن، ۲۰۰ mL از 0.0253M Fe^{2+} با پی‌ت به درون بالن اضافه شد. سپس

اضافی Fe^{2+} با ۷٫۴۶ mL از محلول استاندارد $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ تا نقطه پایانی دی فنیل آمین سولفونیک اسید تیترا شد. درصد $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (w/v) (۴۶٫۰۷ g/mol) را در نوشابه محاسبه کنید.

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ مقدار کل} = (۵۰٫۰۰ + ۷٫۴۶) \text{ mL } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times ۰٫۰۲۰۰۰ \frac{\text{mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{mL } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

$$= ۱٫۱۴۹۲ \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\text{Fe}^{2+} \text{ مقدار } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ مصرف شده با} = ۲۰٫۰۰ \text{ mL } \cancel{\text{Fe}^{2+}} \times ۰٫۱۲۵۳ \frac{\text{mmol } \text{Fe}^{2+}}{\text{mL } \cancel{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\times \frac{۱ \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{۶ \text{ mmol } \text{Fe}^{2+}} = ۰٫۴۱۷۶۷ \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ مقدار } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ مصرف شده با} = (۱٫۱۴۹۲ - ۰٫۴۱۷۶۷) \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$= ۰٫۷۳۱۵۳ \text{ mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ جرم} = ۰٫۷۳۱۵۳ \text{ mmol } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times \frac{۲ \text{ mmol } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{۲ \text{ mmol } \cancel{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

$$\times ۰٫۰۴۶۰۷ \frac{\text{g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{\text{mmol } \cancel{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = ۰٫۰۵۰۵۵۲ \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ درصد} = \frac{۰٫۰۵۰۵۵۲ \text{ g } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}{۵۰٫۰۰ \text{ mL نمونه} \times ۲۵٫۰۰ \text{ mL} / ۱۰۰۰ \text{ mL}} \times ۱۰۰\%$$

$$= ۴۰٫۴۴\% = ۴۰٫۴\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

۱۷-ج-۳. ید

محلولهای ید عوامل اکسندۀ ضعیفی هستند که برای تعیین کاهنده‌های قوی به کار می‌روند. دقیقترین توصیف نیم واکنش ید در این کاربردها به صورت زیر است



که در آن I_3^- یون تری یدید است.

محلولهای استاندارد ید در مقایسه با سایر اکسندۀهایی که تاکنون بررسی کرده‌ایم، به علت پتانسیل الکترو د عمدتاً کوچکتر زوج $\text{I}_3^- / \text{I}^-$ ، کاربرد نسبتاً محدودی دارند. مع ذلک، بعضی مواقع این پتانسیل پایین یک مزیت است، زیرا درجه‌ای از گزینش پذیری را فراهم می‌کند که

تعیین عوامل کاهنده قوی را در حضور عوامل کاهنده ضعیف ممکن می‌سازد. یک مزیت عمدهٔ ید فراهم‌بودن یک شناساگر حساس و برگشت‌پذیر برای تیتراسیونهای آن است. از طرف دیگر، محلولهای ید پایدار نیستند و باید به طور منظم استاندارد مجدد شوند.

تهیه و خواص محلولهای ید

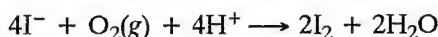
ید در آب خیلی حل نمی‌شود ($M \approx 0.001$). برای به دست آوردن محلولهای با غلظت تجزیه‌ای مفید عنصر، ید را معمولاً در محلولهای نسبتاً غلیظ پتاسیم یدید حل می‌کنند. ید در این محیط در نتیجهٔ واکنش زیر به طور قابل قبولی حل می‌شود:



محلولهای تهیه‌شده از حل کردن ید در محلول غلیظی از پتاسیم یدید را محلولهای تری یدید می‌نامند. مع‌ذالک، در عمل این محلولها را محلولهای ید می‌نامند، زیرا این اصطلاح رفتار استوکیومتری این محلولها را در نظر می‌گیرد ($I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$).

ید تنها به کندی در محلولهای پتاسیم یدید، به‌ویژه اگر غلظت ید کم باشد، حل می‌شود. برای اطمینان از انحلال کامل، ید را همیشه در حجم کوچکی از پتاسیم یدید غلیظ حل می‌کنند، و دقت لازم را به عمل می‌آورند تا از رقیق‌کردن محلول تا ناپدیدشدن آخرین آثار ید جامد خودداری کنند. در غیر این صورت، مولاریتهٔ محلول به تدریج با زمان افزایش می‌یابد. این مشکل را می‌توان با صاف‌کردن محلول از درون یک بوتهٔ شیشه صافی قبل از استانداردکردن حل کرد.

محلولهای ید به چند دلیل فاقد پایداری‌اند؛ یک دلیل فزایت جسم جامد است. اتلاف ید از یک ظرف باز حتی در حضور مقداری اضافی از یون یدید، در زمانی نسبتاً کوتاه روی می‌دهد. علاوه بر این، ید به کندی بر اکثر مواد آلی حمله می‌کند. در نتیجه، هیچ‌گاه از درپوشهای چوب‌پنبه‌ای یا لاستیکی برای بستن ظرفهای حاوی واکنشگر استفاده نمی‌شود و باید احتیاط لازم به عمل آید تا از تماس محلول با گرد و غبار و بخارات مواد آلی جلوگیری شود. اکسایش یون یدید با هوا نیز باعث تغییراتی در مولاریتهٔ محلول ید می‌شود:



برعکس سایر آثار، این واکنش باعث افزایش مولاریتهٔ ید می‌شود. اکسایش با هوا توسط اسیدها، گرما و نور افزایش می‌یابد.

استاندارد کردن و کاربرد محلولهای ید

محلولهای ید را می توان در مقابل سدیم تیوسولفات بی آب یا باریم تیوسولفات تک آبه که هر دو به طور تجارتی موجودند، استاندارد کرد. واکنش بین ید و سدیم تیوسولفات به طور مفصل در بخش ۱۷ ب-۲ بحث شد. محلولهای ید اغلب در مقابل محلولهای سدیم تیوسولفاتی استاندارد می شوند که خود در مقابل پتاسیم یدات یا پتاسیم دی کرومات (بخش ۱۷ ب-۲) استاندارد شده اند.

روشهایی که ید را به عنوان عامل اکسنده مورد استفاده قرار می دهند در جدول ۱۷-۶ جمع بندی شده اند.

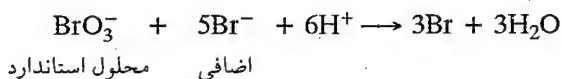
۱۷ ج-۴. پتاسیم برمات به عنوان منبع برم

پتاسیم برمات استاندارد اولیه از منابع تجارتی موجود است و می تواند مستقیماً برای تهیه محلولهای استاندارد به کار رود که به طور نامحدود پایدارند. تیتراسیونهای مستقیم با پتاسیم برمات نسبتاً محدودند. در عوض، واکنشگر یک منبع مناسب و پایدار با کاربرد گسترده از برم است [۴]. در این کاربرد، مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم برمید را به محلولی اسیدی از آنالیت می افزایند. وارد کردن حجم معلومی از پتاسیم برمات استاندارد، به تولید کمیتی استوکیومتری از برم منجر می شود:

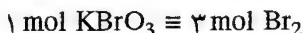
جدول ۱۷-۶ برخی از کاربردهای محلول ید

جسم مورد تجزیه	نیم واکنش
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
SO_2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
آسکوربیک اسید	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

* برای ساختار آسکوربیک اسید بخش ۲۹ ج-۳ را ببینید.



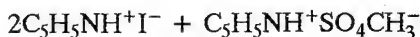
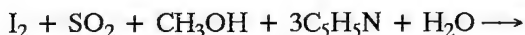
این تولید غیرمستقیم، مشکل استفاده از محلولهای استاندارد برم را که فاقد پایداری اند، برطرف می‌سازد



تکته ۱۲-۱

واکنشگر کارل فیشر برای تعیین آب

یکی از مهمترین روشهای تیتراسنجی، نوعی از محلول استاندارد ید به نام واکنشگر کارل فیشر را برای تعیین آب، به‌ویژه در مواد آلی به کار می‌برد. واکنشگر کارل فیشر متشکل از ید، پیریدین و گوگرد دیوکسید به نسبت ۱ به ۳ به ۱۰ است که در متانول حل شده است. قدرت واکنشگر با میزان ید آن تعیین می‌شود. واکنش آن با آب توسط واکنش زیر تشریح می‌شود:



در اینجا ید به یدید کاهیده و گوگرد دیوکسید به کمپلکسی از یون سولفات اکسید می‌شود؛ برای پیشرفت واکنش آب مورد نیاز است. نقطه پایانی را می‌توان با چشم مبتنی بر رنگ قهوه‌ای واکنشگر اضافی آشکار ساخت، ولی معمولاً با اندازه‌گیریهای الکتروآنالیتیکی تعیین می‌شود. استاندارد کردن متناوب با تیتراسیون محلولهای استاندارد آب در متانول یا سدیم تارترات تک آبه با خلوص استاندارد اولیه انجام می‌شود.

چند سازنده دستگاه، دستگاههای نیم خودکار یا خودکار برای تعیین آب در تعداد زیادی از انواع نمونه‌ها با تیتراسیون کارل فیشر عرضه کرده‌اند. تعیین آب با این گونه دستگاه، یکی از روشهای تجزیه‌ای متداول در آزمایشگاههای صنعتی است.

کاربرد عمده پتاسیم برمات استاندارد برای تعیین ترکیبات آلی است که با برم واکنش می‌دهند. تعدادی از این واکنشها به اندازه کافی سریع‌اند که تیتراسیون مستقیم را ممکن می‌سازند. در عوض، مقدار اضافی معلومی از برمات استاندارد را به محلولی که حاوی نمونه

به اضافه مقدار اضافی معلومی از برمات استاندارد را به محلولی که حاوی نمونه به اضافه مقداری اضافی از پتاسیم برمید است، می افزایند. بعد از اسیدی کردن، اجازه می دهند مخلوط در ظرفی شیشه‌ای با درپوش شیشه‌ای بایستد تا اینکه واکنش برم با آنالیت کامل به نظر آید. برای اندازه‌گیری برم اضافی، مقدار نامعلومی از پتاسیم یدید می افزایند تا برم اضافی را به ید تبدیل کند:



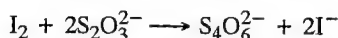
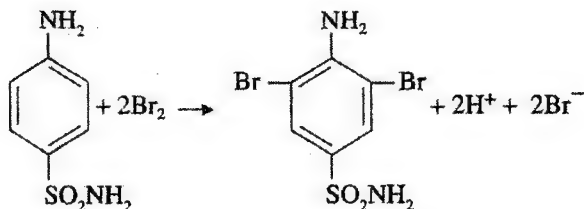
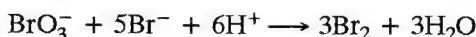
سپس ید آزاد شده را با سدیم تیوسولفات استاندارد تیترو می کنند (معادله ۱۷-۱).
برم با واکنش استخلافی یا افزایشی به درون یک مولکول آلی وارد می شود.

واکنشهای استخلافی

استخلاف هالوژنی شامل جانشینی هیدروژن در یک حلقه آروماتیک با یک هالوژن است. روشهای استخلافی به طور موفقیت آمیز در تعیین ترکیبات آروماتیک، به ویژه آمینها و فنولهای به کار رفته اند که گروههای قوی هدایت کننده به موقعیتهای ارتو-پارا دارند.

مثال ۱۷-۷

نمونه ۲۹۸۱ گرمی از یک گرد آنتی بیوتیک حاوی سولفانیل آمید در HCl حل و محلول تا ۱۰۰۰ mL رقیق شد. یک حجم ۲۰۰۰ میلی لیتری به درون یک بالن درپوش دار منتقل و ۲۵۰۰ mL از ۰.۱۷۶۷ M KBrO₃ به اضافه شد. حدود ۱۰ g از KBr برای تشکیل Br₂ اضافه شد که سولفانیل آمید در نمونه را برم دار کرد. بعد از ۱۰ دقیقه، مقداری اضافی از KI اضافه و ید آزاد شده با ۱۲.۹۲ mL از سدیم تیوسولفات ۰.۱۲۱۵ M تیترو شد. واکنشها عبارتند از



درصد $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (۱۷۲٫۲۱ g/mol) را در گرد محاسبه کنید

$$\text{مقدار کل Br}_2 = ۲۵٫۰۰ \text{ mL } \cancel{\text{KBrO}_3} \times ۰٫۰۱۷۶۷ \frac{\text{mmol } \cancel{\text{KBrO}_3}}{\text{mL } \cancel{\text{KBrO}_3}} \times \frac{۳ \text{ mmol Br}_2}{\text{mmol } \cancel{\text{KBrO}_3}}$$

$$= ۱٫۳۲۵۲۵ \text{ mmol Br}_2$$

سپس مقدار Br_2 اضافه بر مقدار لازم برای برم‌دار کردن آنالیت را محاسبه می‌کنیم.

$$\text{Br}_2 \text{ مقدار اضافی} = \text{I}_2 \text{ مقدار} = ۱۲٫۹۲ \text{ mL } \cancel{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times ۰٫۱۲۱۵ \frac{\text{mmol } \cancel{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{\text{mL } \cancel{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

$$\times \frac{۱ \text{ mmol I}_2}{۲ \text{ mmol } \cancel{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = ۰٫۷۸۴۸۹ \text{ mmol Br}_2$$

مقدار Br_2 مصرف‌شده توسط نمونه به صورت زیر داده می‌شود،

$$\text{Br}_2 \text{ مقدار} = ۱٫۳۲۵۲۵ - ۰٫۷۸۴۸۹ = ۰٫۵۴۰۳۶ \text{ mmol Br}_2$$

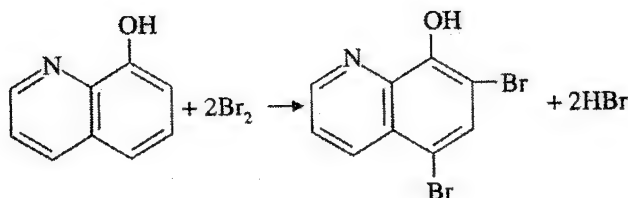
$$\text{جرم آنالیت} = ۰٫۵۴۰۳۶ \text{ mmol Br}_2 \times \frac{۱ \text{ آنالیت}}{۲ \text{ mmol Br}_2}$$

$$\times ۰٫۱۷۲۲۱ \frac{\text{g آنالیت}}{\text{mmol آنالیت}} = ۰٫۰۴۶۵۲۸ \text{ g آنالیت}$$

$$\text{درصد آنالیت} = \frac{۰٫۰۴۶۵۲۸ \text{ g آنالیت}}{۰٫۲۸۹۱ \text{ g نمونه} \times ۲۰٫۰۰ \frac{\text{mL}}{۱۰۰ \text{ mL}}} \times ۱۰۰\%$$

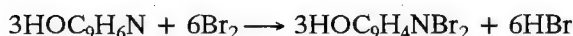
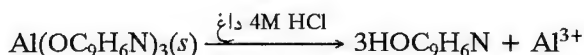
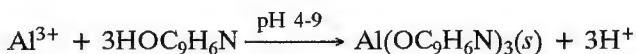
$$= ۸۰٫۴۷\% \text{ سولفانیل آمید}$$

یک مثال مهم از کاربرد واکنش استخلاfi برم، تعیین ۸-هیدروکسی کینولین است:

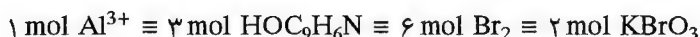


برعکس اکثر واکنشهای استخلاfi برم، این واکنش در محلول هیدروکلریک اسید با چنان

سرعت کافی انجام می‌شود که تیتراسیون مستقیم را ممکن می‌سازد. تیتراسیون ۸-هیدروکسی‌کینولین با برم به‌ویژه از این نظر مهم است که اولی یک واکنشگر رسوب‌دهنده عالی برای کاتیونهاست (بخش ۶-۳). مثلاً، آلومینیم را می‌توان به طریق توالی زیر تعیین کرد

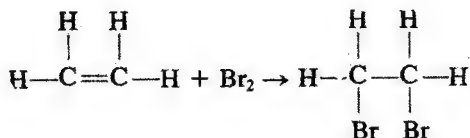


روابط استوکیومتری در این حالت عبارت‌اند از



واکنشهای افزایشی

واکنشهای افزایشی شامل یازکردن یک پیوند دوگانه اولفینی است. مثلاً، ۱ مول اتیلن با ۱ مول برم در واکنش زیر واکنش می‌دهد



مراجع زیادی در مورد استفاده از برم برای برآورد سیرنشدگی اولفینی در چربیها، روغنها و محصولات نفتی در نوشتارها آمده است.

۱۷. د. سوالات و مسائل

* ۱۷-۱. معادلات یونی خالص موازنه‌شده را برای تشریح موارد زیر بنویسید.

(الف) اکسایش Mn^{2+} به MnO_4^- با آمونیوم پروکسی دی‌سولفات

(ب) اکسایش Ce^{3+} به Ce^{4+} با سدیم بیسموتات

(ج) اکسایش U^{4+} به UO_2^{2+} با H_2O_2

- (د) واکنش $V(OH)_4^+$ در وسیله کاهنده والدن
- (ه) تیتراسیون H_2O_2 با $KMnO_4$
- (و) واکنش بین KI و ClO_3^- در محلول اسیدی
- ۲-۱۷. معادلات یونی خالص موازنه شده را برای تشریح موارد زیر بنویسید.
- (الف) کاهش Fe^{3+} به Fe^{2+} با SO_2
- (ب) واکنش H_2MoO_4 در وسیله کاهنده جونز
- (ج) اکسایش HNO_2 با محلول MnO_4^-
- (د) واکنش آنیلین ($C_6H_5NH_2$) با مخلوطی از $KBrO_3$ و KBr در محلول اسیدی
- (ه) اکسایش $HASO_3^{2-}$ به $HASO_4^{2-}$ با هوا
- (و) واکنش KI با HNO_2 در محلول اسیدی
- ۳-۱۷*. چرا وسیله کاهنده والدن همیشه با محلولهایی به کار می رود که حاوی غلظتهای قابل توجهی از HCl هستند؟
- ۴-۱۷. چرا ملغمه روی نسبت به روی خالص در وسیله کاهنده جونز ترجیح داده می شود؟
- ۵-۱۷*. معادله یونی خالص موازنه شده ای را برای کاهش UO_2^{2+} در وسیله کاهنده والدن بنویسید.
- ۶-۱۷. معادله یونی خالص موازنه شده ای را برای کاهش TiO_2^{2+} در وسیله کاهنده جونز بنویسید.
- ۷-۱۷*. چرا محلولهای استاندارد کاهنده ها در مقایسه با محلولهای استاندارد اکسنده ها اغلب کمتر به کار می روند؟
- ۸-۱۷*. چرا محلولهای استاندارد $KMnO_4$ به ندرت برای تیتراسیون محلولهای حاوی HCl به کار می روند؟
- ۹-۱۷. چرا محلولهای Ce^{4+} هیچگاه برای تیتراسیون کاهنده ها در محلولهای بازی به کار نمی روند؟
- ۱۰-۱۷*. معادله یونی خالص موازنه شده ای را بنویسید که نشان دهد چرا $KMnO_4$ نقطه پایانی محو می شود.
- ۱۱-۱۷. چرا محلولهای $KMnO_4$ را قبل از استاندارد کردن صاف می کنند؟
- ۱۲-۱۷*. چرا محلولهای $KMnO_4$ و $Na_2S_2O_3$ را معمولاً در بطریهای واکنشگر تیره نگه می دارند؟
- ۱۳-۱۷*. هنگامی که محلولی از $KMnO_4$ برای مدت سه ساعت در بورت باقی ماند، حلقه ای قهوه ای در سطح مایع تشکیل شد. یک معادله یونی خالص موازنه شده که این مشاهده را تشریح کند بنویسید.

۱۷-۱۴. کاربرد عمدهٔ محلولهای استاندارد $K_2Cr_2O_7$ چیست؟

* ۱۷-۱۵. چرا محلولهای ید با حل کردن I_2 و KI غلیظ تهیه می‌شوند؟

۱۷-۱۶. مولاریتهٔ محلول غلیظی از I_2 در اثر باقی ماندن زیاد شد. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای برای در نظر گرفتن این افزایش بنویسید.

* ۱۷-۱۷. هنگامی که محلولی از $Na_2S_2O_3$ به درون محلولی از HCl وارد گردید، بلافاصله یک تاری ظاهر شد. یک معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده برای تشریح این پدیده بنویسید.

۱۷-۱۸. راهی پیشنهاد کنید که در آن محلولی از KIO_3 را بتوان به عنوان منبعی از مقادیر معلوم I_2 به کار برد.

* ۱۷-۱۹. معادلهٔ موازنه‌شده‌ای بنویسید که نشان دهد چگونه $KBrO_3$ را می‌توان به عنوان یک استاندارد اولیه برای محلولهای $Na_2S_2O_3$ به کار برد.

۱۷-۲۰. معادلهٔ موازنه‌شده‌ای بنویسید که نشان دهد چگونه می‌توان $K_2Cr_2O_7$ را به عنوان یک استاندارد اولیه برای محلولهای $Na_2S_2O_3$ به کار برد.

* ۱۷-۲۱. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای برای تشریح تیتراسیون هیدرازین (N_2H_4) با I_2 استاندارد بنویسید.

۱۷-۲۲. در تیتراسیون محلولهای I_2 با $Na_2S_2O_3$ ، شناساگر نشاسته درست تا قبل از هم‌ارزی شیمیایی اضافه نمی‌شود. چرا؟

۱۷-۲۳. محلول تهیه‌شده‌ای با حل کردن یک نمونهٔ ۲۴۶۴ گرمی از سیم آهن الکترولیتی، از درون وسیلهٔ کاهندهٔ جونز عبور داده شد. آهن (II) در محلول حاصل به تیتراسیون ۳۱٫۳۹ میلی‌لیتری نیاز داشت. در صورتی که اکسندها مواد زیر باشند، غلظت مولار اکسنده را محاسبه کنید.

* (الف) Ce^{4+} (محصول: Ce^{3+})

(ب) $Cr_2O_7^{2-}$ (محصول: Cr^{3+})

* (ج) MnO_4^- (محصول: Mn^{2+})

(د) $V(OH)_4^+$ (محصول: VO^{2+})

* (ه) IO_3^- (محصول: ICl_2^-)

* ۱۷-۲۴. چگونه ۲۵۰ mL از ۰٫۰۳۵۰۰ M $K_2Cr_2O_7$ را تهیه می‌کنید؟

۱۷-۲۵. چگونه ۲۰۰۰ L از ۰٫۰۲۵۰۰ M $KBrO_3$ را تهیه می‌کنید؟

* ۱۷-۲۶. چگونه ۱۵۰ L از ۰٫۰۱ M $KMnO_4$ را تهیه می‌کنید؟

۱۷-۲۷. چگونه ۲۰۰ L از ۰٫۰۵ M I_3^- را تهیه می‌کنید؟

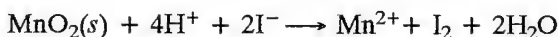
* ۱۷-۲۸. تیتراسیون ۱۴۶۷ g از $Na_2C_2O_4$ استاندارد اولیه به ۲۸٫۰۸۵ mL محلول پتاسیم پرمنگنات نیاز داشت؟ غلظت مولار $KMnO_4$ این محلول را محاسبه کنید؟

۲۹-۱۷. نمونه ۰۱۸۰۹ گرمی از سیم آهن خالص در اسید حل گردید، به حالت ۲+ کاهیده و با ۳۱۳۳ mL از سریم (IV) تیتر شد. غلظت مولار محلول Ce^{4+} را محاسبه کنید.
 ۳۰-۱۷*. ید تولید شده در اثر افزایش مقداری اضافی از KI به محلولی حاوی ۰۱۵۱۸ g از $K_2Cr_2O_7$ ، به ۴۶۱۳ mL از $Na_2S_2O_3$ برای تیتراسیون نیاز داشت. غلظت مولار محلول تیوسولفات را محاسبه کنید.

۳۱-۱۷. نمونه ۰۱۰۱۷ گرمی از $KBrO_3$ در HCl رقیق حل شد و با مقدار اضافی نامعلومی از KI مورد عمل قرار گرفت. ید آزاد شده به ۳۹۷۵ mL محلول سدیم تیوسولفات نیاز داشت. غلظت مولار $Na_2S_2O_3$ را محاسبه کنید.

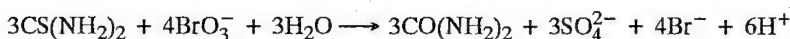
۳۲-۱۷*. $Sb(III)$ موجود در نمونه کانی ۰۱۰۸۰ گرمی برای تیتراسیون با I_2 ۰۳۱۳۴ M، به ۴۱۶۷ mL نیاز داشت [محصول واکنش: $Sb(V)$]. نتایج این آزمایش را برحسب (الف) درصد Sb و (ب) درصد ستنینیت (Sb_2S_3) بیان کنید.

۳۳-۱۷. درصد MnO_2 در یک گونه معدنی را برای موردی محاسبه کنید که در آن آزاد شده با نمونه ۰۱۳۴۴ گرمی در واکنش نهایی زیر



به ۳۲۳۰ mL از $Na_2S_2O_3$ ۰۰۷۲۲۰ M نیاز داشته باشد.

۳۴-۱۷*. در شرایط مناسب، تیواوره با محلول برمات به سولفات اکسید می شود.



مشاهده شد که نمونه ۰۰۷۱۵ گرمی از ماده ای ۱۴۱ mL از $KBrO_3$ ۰۰۸۳۳ M را مصرف کرد. درصد خلوص تیواوره (76.122 g/mol) در نمونه چیست؟

۳۵-۱۷*. نمونه ۰۰۷۱۲۰ گرمی از کانه آهن حل گردید و از درون وسیله کاهنده جونز عبور داده شد. تیتراسیون $Fe(II)$ تولید شده، به ۳۹۲۱ mL از $KMnO_4$ ۰۰۲۰۸۶ M نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد (الف) Fe و (ب) Fe_2O_3 بیان کنید.

۳۶-۱۷. Sn موجود در نمونه معدنی ۰۰۴۳۵۲ گرمی با Pb به حالت ۲+ کاهیده و با ۲۹۷۷ mL از $K_2Cr_2O_7$ ۰۰۱۷۳۵ M تیتر شد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد (الف) Sn و (ب) SnO_2 محاسبه کنید.

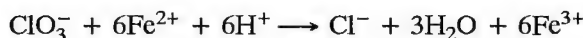
۳۷-۱۷*. هیدروکسیل آمین (H_2NOH) تحت تأثیر مقداری اضافی از $Fe(II)$ به تشکیل N_2O و مقدار هم ارزی $Fe(II)$ منجر شد.



در صورتی که Fe(II) آزادشده در اثر عمل یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی لیتری به ۲۳٫۶۱ mL از $0.0217 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ نیاز داشته باشد، غلظت مولار محلول H_2NOH را محاسبه کنید.

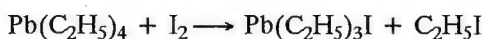
۳۸-۱۷. ماده آلی موجود در نمونه ۰٫۹۲۸ گرمی از پماد سوختگی با خاکسترسازی حذف و سپس باقیمانده جامد ZnO در اسید حل شد. اثر $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ بر آن به تشکیل رسوب کم محلول ZnC_2O_4 منجر گردید. رسوب صاف و شسته و مجدداً در اسید رقیق حل شد. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ آزادشده به ۳۷٫۸۱ mL از 0.01508 M KMnO_4 نیاز داشت. درصد ZnO در پماد را محاسبه کنید.

۳۹-۱۷*. KClO_3 در یک نمونه ۰٫۱۳۴۲ گرمی ماده منفجره‌ای با واکنش با ۵۰٫۰۰ mL از $0.09601 \text{ M Fe}^{2+}$ تعیین شد.



بعد از کامل شدن واکنش، اضافی Fe^{2+} با ۱۲٫۹۹ mL از $0.08362 \text{ M Ce}^{4+}$ تیتراسیون معکوس شد. درصد KClO_3 در نمونه را محاسبه کنید.

۴۰-۱۷. تترااتیل سرب $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$ در ۲۵٫۰۰ mL از نمونه‌ای از بنزین هواپیما با ۱۵٫۰۰ mL از 0.02095 M I_2 تکان داده شد.



بعد از کامل شدن واکنش، I_2 مصرف نشده با ۰٫۶۰۹ mL از $0.03465 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تیترا شد. وزن (به میلی گرم) $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (323.4 g/mol) را در هر لیتر بنزین محاسبه کنید.

۴۱-۱۷*. نمونه ۰٫۸۱۳ گرمی از یک داروی مورچه کش در اثر خاکسترسازی مرطوب با H_2SO_4 و HNO_3 تجزیه شد. As در باقیمانده با هیدرازین به حالت سه والانسی کاهیده شد. بعد از خارج کردن عامل کاهنده اضافی، تیتراسیون As(III) به ۲۳٫۷۷ mL از 0.02425 M در یک محیط قلیایی ضعیف نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد As_2O_3 در نمونه اولیه بیان کنید.

۴۲-۱۷. نمونه‌ای از کلرید فلز قلیایی با حل کردن نمونه ۰٫۸۰۰ گرمی در آب و رقیق کردن تا دقیقاً ۵۰۰ mL برای سدیم تجزیه شد. یک حجم ۰٫۲۵ میلی لیتری از این محلول چنان مورد عمل قرار گرفت که سدیم به صورت $9 \cdot \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{OAc}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ رسوب داده شد. بعد از صاف کردن رسوب، در اسید حل شد و از درون یک وسیله کاهنده سرب گذشت که در این حال اورانیم به U^{4+} تبدیل شد. اکسایش این حجم به

UO_2^{2+} به 19.9 mL از $0.1667 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ نیاز داشت. درصد NaCl در نمونه را محاسبه کنید.

*۴۳-۱۷. غلظت اتیل مرکاپتان در یک مخلوط، با تکان دادن نمونه 1.657 g گرمی با 50.0 mL از 0.1194 M I_2 در یک بالن درپوش دار تعیین شد.



I_2 اضافی با 16.77 mL از $0.1325 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ و تیتراسیون معکوس شد. درصد $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (62.14 g/mol) را محاسبه کنید.

*۴۴-۱۷. نمونه 4.971 g گرمی حاوی تلوریت معدنی حل شد و سپس با 50.00 mL از $0.3114 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ مورد عمل قرار گرفت.



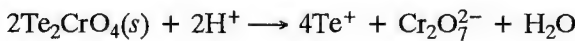
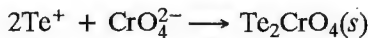
بعد از کامل شدن واکنش، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ اضافی در تیتراسیون معکوس به 10.05 mL از 0.1135 M Fe^{2+} نیاز داشت. درصد TeO_2 در نمونه را محاسبه کنید.

*۴۵-۱۷. یک روش حساس برای I^- در حضور Cl^- و Br^- شامل اکسایش I^- به IO_3^- با Br_2 است. سپس Br_2 اضافی با جوشاندن یا با کاهش با یون فرمات خارج می‌گردد. IO_3^- تولید شده با افزایش I^- اضافی و تیتراسیون I_2 حاصل تعیین می‌شود. یک نمونه 20.4 g گرمی از مخلوط هالیدها حل گردید و با روش کار بالا مورد تجزیه قرار گرفت؛ 20.66 mL از محلول تیوسولفات 0.5551 M مصرف شد. درصد KI در نمونه را محاسبه کنید.

*۴۶-۱۷. نمونه 1.065 g گرمی فولاد ضدزنگ در HCl حل (این عمل Cr حاضر را به Cr^{3+} تبدیل می‌کند) و در بالن حجم‌سنجی به 50.00 mL رسانده شد. یک حجم 50.00 میلی‌لیتری از درون وسیله کاهنده والدن عبور داده شد و سپس با 13.72 mL از 0.1920 M KMnO_4 تیتراژ گردید. یک حجم 10.00 میلی‌لیتری از درون وسیله کاهنده جونز عبور داده شد و به درون 50 mL از 0.10 M Fe^{3+} تقریباً 0.10 M وارد گردید. که با Cr^{3+} جهت تشکیل Cr^{3+} و Fe^{2+} واکنش داد. تیتراسیون محلول حاصل به 36.43 mL از محلول پرمنگنات نیاز داشت. درصد Fe و Cr را در آلیاژ محاسبه کنید. *۴۷-۱۷. یک نمونه 2.559 g گرمی حاوی Fe و V در شرایطی حل شد که عناصر را به Fe(III) و V(V) تبدیل کرد. محلول به حجم 50.00 mL رسانده شد و یک حجم 50.00 میلی‌لیتری از درون وسیله کاهنده والدن عبور داده شد و با 17.74 mL از 0.1000 M تیتراژ گردید. یک حجم 50.00 mL دیگر از درون وسیله کاهنده جونز

عبور داده شد که به ۴۴٫۶۷ mL از همان محلول Ce^{4+} نیاز داشت. درصد Fe_2O_3 و V_2O_5 در نمونه را محاسبه کنید.

۴۸-۱۷*. یک حجم ۲۵٫۰ میلی لیتری از محلول حاوی یون Ti(I) با K_2CrO_4 مورد عمل قرار گرفت. Ti_2CrO_4 صاف و تا آزاد شدن از عامل رسوب دهنده اضافی شسته و در H_2SO_4 رقیق حل شد. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ تولید شده با ۴۰٫۶۰ mL از محلول Fe^{2+} ۰٫۱۰۰۴ M تیتراژ شد. جرم Ti در نمونه چه بود؟ واکنشها عبارتند از



۴۹-۱۷*. یک مخلوط گازی در سرعتی برابر ۲٫۵۰ لیتر بر دقیقه از درون محلولی از سدیم هیدروکسید برای جمعاً ۶۴٫۰۰ دقیقه عبور داده شد. SO_2 موجود در مخلوط به صورت یون سولفیت نگه داشته شد.

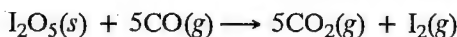


بعد از اسیدی کردن با HCl ، سولفیت با ۴٫۹۸ mL از ۰٫۰۳۱۲۵ M KIO_3 تیتراژ شد.



با استفاده از ۱٫۲۰ g/L برای چگالی مخلوط، غلظت SO_2 را برحسب ppm محاسبه کنید.

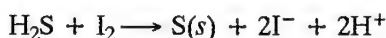
۵۰-۱۷. یک نمونه ۲۴٫۷ لیتری از هوای برداشته شده از مجاورت یک کوره کک سازی از روی ید پنتوکسید در دمای 150°C عبور داده شد که CO به CO_2 تبدیل و مقدار هم ارزشیمیایی از I_2 تولید شد:



I_2 تقطیر شده در این دما در محلولی از KI جمع آوری شد. I_3^- تولید شده با ۷٫۷۶ mL از $0.0211\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تیتراژ گردید. آیا هوای این فضا با مقررات دولت فدرال تطبیق می کند که ماکسیمم میزان CO بیشتر از ۵۰ ppm را مجاز نمی داند؟ ۱٫۲۰ g/L را برای چگالی نمونه به کار برید.

۵۱-۱۷*. یک نمونه هوای ۳۰٫۰۰ لیتری از درون یک برج جذب حاوی محلولی از Cd^{2+}

عبور داده شد که در آن H_2S به صورت CdS باقی ماند. مخلوط اسیدی شد و با 10.0 mL از 0.1070 M I_2 مورد عمل قرار گرفت. بعد از اینکه واکنش



کامل شد، ید اضافی با 12.85 mL تیوسولفات 0.1344 M تیترو شد. غلظت H_2S را برحسب ppm محاسبه کنید؛ 12.0 g/L را برای چگالی جریان گاز به کار ببرید.

۵۲-۱۷. مربعی از فیلم عکاسی با ضلع 2.0 cm در محلولی 5% از $Na_2S_2O_3$ به حال تعلیق نگه داشته شد تا تفره هالیدها حل شوند. بعد از خارج کردن و خشک کردن فیلم، محلول با مقداری اضافی از Br_2 مورد عمل قرار گرفت تا یدید موجود را به IO_3^- اکسید و یون تیوسولفات اضافی را تخریب کند. سپس محلول برای خارج ساختن برم جوشانده و مقداری اضافی از یدید اضافه شد. ید آزادشده با 13.7 mL محلول تیوسولفات 0.352 M تیترو شد.

(الف) معادلات موازنه شده برای واکنشهای درگیر در روش را بنویسید.

(ب) میلی گرمهای AgI در هر سانتیمتر مربع فیلم را محاسبه کنید.

مراجع

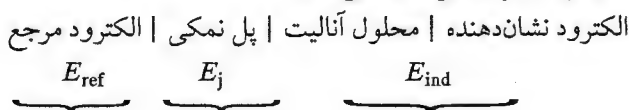
1. J. A. Goldman and V. A. Stenger, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 11, Chapter 119. New York: Wiley, 1975; and I. M. Kolthoff and R. Belcher *Volumetric Analysis*, Vol. 2. New York: Interscience, 1957.
2. J. A. Goldman and V. A. Stenger, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I. Vol. 11, pp. 7204-7206. New York: Wiley, 1975.
3. F. Hecht, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 11, pp. 6703-6707. New York: Wiley, 1975.
4. From I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis*, Vol. 3, p. 12. New York: Interscience, 1957.
5. R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 3322.
6. M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis*, Part I, pp. 118-130. New York: Interscience, 1964.

روشهای پتانسیل سنجی

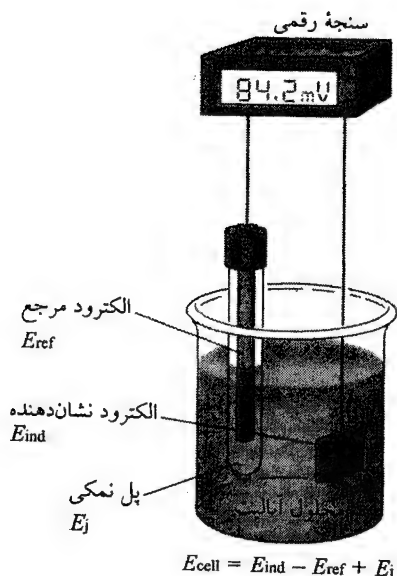
در فصل ۱۵ نشان دادیم، پتانسیل یک الکتروود نسبت به الکتروود هیدروژن استاندارد، با فعالیت یک یا چند گونه در محلولی که الکتروود در آن فرو رفته است تعیین می‌شود. در این فصل نشان می‌دهیم که چگونه پتانسیل الکتروود تعیین و چگونه این داده‌ها برای تعیین غلظت آنالیت به کار برده می‌شود [۱]. روشهای تجزیه‌ای مبتنی بر اندازه‌گیریهای پتانسیل را روشهای پتانسیل سنجی می‌نامند.

۱۸ الف. اصول کلی

در نکته ۳-۱۵ نشان دادیم که مقدار مطلق پتانسیل نیم‌سلول تک را نمی‌توان در آزمایشگاه تعیین کرد. یعنی، تنها پتانسیل سلول را می‌توان به طور تجربی به دست آورد. شکل ۱۸-۱ یک سلول نوعی را برای تجزیه پتانسیل سنجی نشان می‌دهد



الکتروود مرجع در این نمودار نیم‌سلولی با یک پتانسیل الکتروود دقیقاً معلوم، E_{ref} ، است که مستقل از غلظت آنالیت یا هر یون دیگری در محلول مورد مطالعه است. این الکتروود می‌تواند الکتروود هیدروژن استاندارد باشد ولی به ندرت چنین است، زیرا کاربرد الکتروود هیدروژن استاندارد تا حدی مشکل است. طبق قرارداد، الکتروود مرجع را همیشه به عنوان آند در اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی در نظر می‌گیرند. الکتروود نشان‌دهنده که در محلول آنالیت فرو می‌رود، پتانسیلی تولید می‌کند، E_{ind} ، که به فعالیت آنالیت بستگی دارد. اکثر الکتروودهای



شکل ۱-۱۸. سلول برای تجزیه پتانسیل سنجی

در این کتاب الکتروود مرجع همیشه به عنوان آند در نظر گرفته می شود.

نشان دهنده مورد استفاده در پتانسیل سنجی در جواب خود تا حد زیادی گزینش پذیرند. جزء سازنده سوم سلول پتانسیل سنجی پل نمکی است که از مخلوط شدن اجزای سازنده آنالیت با اجزای سازنده الکتروود مرجع جلوگیری می کند. به طوری که در فصل ۱۵ مشاهده شد، پتانسیلی، E_j ، در عرض اتصالات مایع در دو انتهای پل نمکی ظاهر می شود. پتانسیل سلولی که هم اکنون بررسی شد با رابطه زیر داده می شود

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (1-18)$$

اولین جمله در این معادله، E_{ind} ، حاوی اطلاعاتی از غلظت آنالیت است که مورد نظر ماست. لذا، تجزیه پتانسیل سنجی شامل اندازه گیری پتانسیل سلول، تصحیح این پتانسیل برای پتانسیلهای مرجع و اتصال و محاسبه غلظت آنالیت از پتانسیل الکتروود شناساگر است. بخش زیر با منع سه پتانسیل نشان داده شده در طرف راست معادله ۱-۱۸ سر و کار دارد.

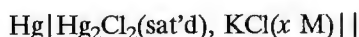
۱۸ ب. الکترودهای مرجع

الکتروده مرجع ایده آل پتانسیلی دارد (نسبت به الکتروده هیدروژن استاندارد) که دقیقاً معلوم، ثابت و کاملاً حساس به ترکیب محلول آنالیت است. به علاوه، این الکتروده باید مقاوم باشد، به سهولت ساخته شود و هنگام عبور جریان کوچکی از آن باید پتانسیل ثابت خود را حفظ کند.

الکتروده هیدروژن به ندرت به عنوان الکتروده مرجع برای اندازه گیریهای روزمره پتانسیل سنجی به کار می رود، زیرا کاربرد آن تا حدی مشکل و همچنین خطرآفرین است.

۱۸ ب - ۱. الکتروده کالومل

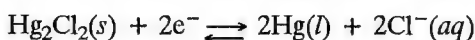
الکتروده کالومل را می توان به طور شمایی به صورت زیر نشان داد



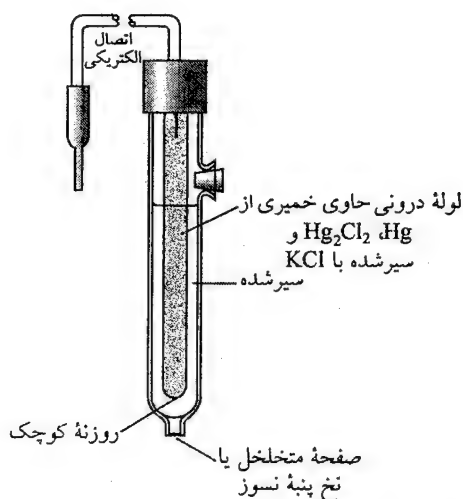
که در آن x نماینده غلظت مولار پتاسیم کلرید در محلول است. سه غلظت پتاسیم کلرید متداول عبارتند از 1 M ، 0.1 M و سیرشده (حدود $4 \times 10^{-2} \text{ M}$). الکتروده کالومل سیرشده (SCE) متداولترین است، زیرا تهیه آن ساده است. عیب عمده آن، ضریب دمایی نسبتاً بزرگ آن است. این عیب تنها در مواردی مهم است که طی اندازه گیری تغییرات دمایی قابل توجهی رخ دهد. پتانسیل الکتروده، الکتروده کالومل سیرشده 244.4 V در 25°C است.

اصطلاح «سیرشده» در الکتروده کالومل سیرشده به غلظت KCl اشاره دارد. تمام الکترودهای کالومل نسبت به Hg_2Cl_2 (کالومل) سیرشده هستند.

واکنش الکتروده در نیم سلولهای کالومل به صورت زیر است



الکتروده کالومل سیرشده تجارتمی نوعی در شکل ۱۸-۲ نشان داده شده است. این الکتروده متشکل از یک لوله ۵ تا ۱۵ سانتیمتری با قطری ۵/۰ تا ۱/۰ cm است. خمیری از جیوه (I) کلرید / جیوه در پتاسیم کلرید سیرشده در لوله درونی موجود است و از طریق یک روزنه کوچک به محلول سیرشده ای از پتاسیم کلرید در لوله بیرونی تماس دارد. تماس با محلول آنالیت از طریق یک دیسک متخلخل یا الیاف متخلخل یا قطعه ای از ویکور متخلخل «شیشه تشنه» که در انتهای بیرونی لوله مهر و موم شده است برقرار می شود.



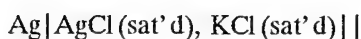
شکل ۱۸-۲. نمودار الکتروود کالومل سیرشده تجارتي نوعی

شکل ۱۸-۳ الکتروود کالومل سیرشده‌ای را نشان می‌دهد که می‌توانید به‌سهولت از مواد موجود در آزمایشگاه خود بسازید. یک پل نمکی (بخش ۱۵ ب) اتصال الکتریکی با محلول آنالیت را فراهم نمی‌سازد.

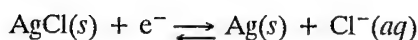
پل نمکی به‌سهولت از پرکردن یک لوله U شکل با ژل رسانی که در اثر گرم کردن حدود ۵g از آگار در ۱۰۰ mL محلولی آبی حاوی حدود ۳۵g پتاسیم کلرید تهیه شده است، ساخته می‌شود. هنگامی که این مایع سرد شود، به صورت ژلی در می‌آید که رسانای خوبی است.

۱۸ ب - ۲. الکتروود نقره / نقره کلرید

یک سیستم مشابه الکتروود کالومل سیرشده متشکل از یک الکتروود نقره فرو رفته در محلولی است که هم با پتاسیم کلرید و هم با نقره کلرید سیر شده است:



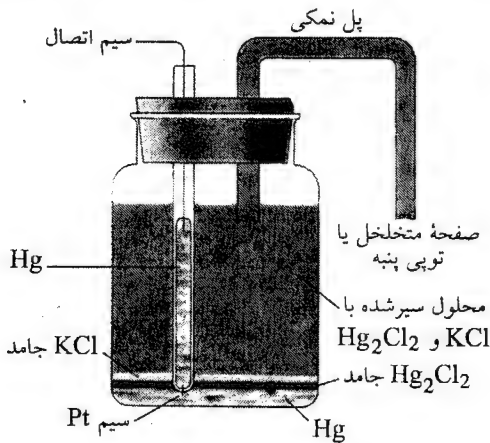
نیم‌واکنش به صورت زیر است



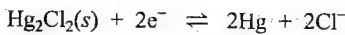
پتانسیل این الکتروود ۱۹۹۷ mV در ۲۵°C است.

الکترودهای نقره / نقره کلرید با اندازه و شکل متفاوت به بازار عرضه می‌شوند. یک الکتروود ساده که به‌سهولت تهیه می‌شود در شکل ۱۸-۴ آمده است.

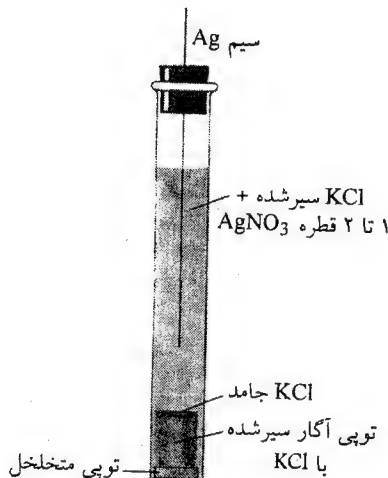
آگار که به صورت پرکهای نیم شفاف موجود است، ناچور پلی ساکاریدی است که از برخی از جلبکهای هند شرقی استخراج می شود. محلولهای آگار در آب داغ در اثر سرد شدن به ژل تبدیل می شوند.



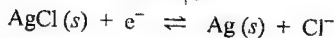
نیم واکنش:



شکل ۱۸-۳. الکتروود کالومل
سیر نشده ساخته شده از موادی که
به سهولت در هر آزمایشگاهی یافت
می شود.



نیم واکنش:



شکل ۱۸-۴. الکتروود Ag/AgCl که به سهولت ساخته می شود.

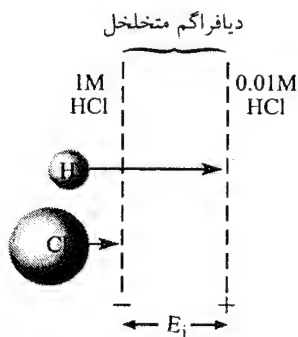
در 25°C ، پتانسیل الکتروود کالومل سیرشده نسبت به الکتروود هیدروژن استاندارد 2447 mV و برای الکتروود سیرشده نقره / نقره کلرید 1997 mV است.

۱۸ ج. پتانسیل اتصال مایع

پتانسیل اتصال مایع در عرض مرز بین دو محلول الکترولیتی ظاهر می‌شود که ترکیب متفاوتی دارند. شکل ۱۸-۵ یک اتصال مایعی بسیار ساده متشکل از محلول هیدروکلریک اسید 1 M را که در تمامی با محلول 0.01 M از همان اسید است به نمایش می‌گذارد. یک سد الیافی متخلخل مانند یک صفحه شیشه‌ای متخلخل از مخلوط شدن دو محلول جلوگیری می‌کند. هم یونهای هیدروژن و هم یونهای کلرید از محلول غلیظتر به محلول رقیقتر نفوذ می‌کنند. نیروی محرک برای هر یون متناسب است با تفاوت فعالیت بین دو محلول. در مثال حاضر، تحرک یونهای هیدروژن در مقایسه با یونهای کلرید به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر است. لذا، یونهای هیدروژن سریعتر از یونهای کلرید نفوذ می‌کنند و به طوری که در شکل نشان داده شده است، به جدایی بار منجر می‌شوند. طرف رقیقتر مرز به علت نفوذ سریعتر یونهای هیدروژن مثبت می‌شود. بنابراین طرف غلیظتر مرز به علت اضافی یونهای کلرید با سرعت کمتر، منفی می‌شود. بار به وجود آمده تمایل دارد تا با تفاوت در سرعت نفوذ دو یون مقابله کند و لذا شرایط تعادل به سرعت برقرار می‌شود. اختلاف پتانسیل حاصل از این جدایی بار می‌تواند به چند صدم یک ولت برسد.

بزرگی پتانسیل اتصال مایعی را می‌توان با قراردادن یک پل نمکی بین دو محلول به حداقل رساند. پل نمکی هنگامی مؤثرتر است که تحرک یونهای منفی و مثبت در پل تقریباً یکسان و غلظت آنها نیز زیاد باشد. محلول سیرشده‌ای از پتاسیم کلرید از هر دو نظر خوب است. پتانسیل اتصال خالص با چنین پلی نوعاً چند میلی‌ولت است.

تمام سلولهای مورد استفاده در تجزیه‌های پتانسیل سنجی حاوی یک پل نمکی هستند که



شکل ۱۸-۵. نمودار شمایی اتصال مایعی که منبع پتانسیل اتصال E_j را نشان می‌دهد. طول پیکانها متناظر است با تحرک نسبی دو یون.

الکتروود مرجع را به محلول آنالیت متصل می‌کند. به طوری که خواهیم دید، عدم قطعیت در بزرگی پتانسیل اتصال در عرض این پل، محدودیتی اساسی در صحت روشهای پتانسیل سنجی تجزیه به وجود می‌آورد.

پتانسیل اتصال در عرض یک پل نمکی نوعی چند میلی‌ولت است.

۱۸-۵. الکترودهای نشان‌دهنده

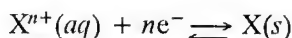
یک الکتروود نشان‌دهنده ایده‌آل، به سرعت و به طور تکرارپذیر به تغییرات در غلظت یک یون آنالیت (یا گروهی از یونها) جواب می‌دهد. گرچه هیچ الکتروود نشان‌دهنده‌ای در جواب خود به طور مطلق ویژه نیست، ولی چند الکتروود موجود است که به طور قابل ملاحظه‌ای گزینش‌پذیرند. الکترودهای نشان‌دهنده فلزی یا غشایی‌اند.

۱۸-۵-۱. الکترودهای نشان‌دهنده فلزی

الکترودهای نشان‌دهنده فلزی را به سهولت می‌توان به صورت الکترودهای نوع اول، الکترودهای نوع دوم و الکترودهای اکساکاهشی بی‌اثر دسته‌بندی کرد.

الکترودهای نوع اول

الکتروود نوع اول متشکل از یک الکتروود فلز خالص است که در تعادل مستقیم با کاتیون در محلول می‌باشد. یک واکنش تک درگیر است. مثلاً، تعادل بین فلز X و کاتیون آن X^{n+} به صورت زیر است.



که برای آن

$$E_{ind} = E_{X^{n+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{X^{n+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}} \quad (2-18)$$

که در آن E_{ind} پتانسیل الکتروود، الکتروود فلز و $a_{X^{n+}}$ فعالیت یون (یا تقریباً غلظت مولار آن، $[X^{n+}]$) است.

اغلب پتانسیل الکتروود، الکتروود نشان‌دهنده را برحسب تابع p کاتیون بیان می‌کنیم. لذا، جایگزینی تعریف pX در معادله ۲-۱۸ می‌دهد

$$E_{ind} = E_{X^{n+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}} = E_{X^{n+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} pX \quad (3-18)$$

تجزیه پتانسیل سنجی برعکس سایر روشهای بررسی شده در این کتاب که غلظت آنالیتها را به دست می‌دهند، داده‌هایی برحسب فعالیت آنالیتها در اختیار می‌گذارد. به یاد داشته باشیم که فعالیت یک گونه a_x از طریق معادله ۸-۲ با غلظت مولار X ارتباط دارد.

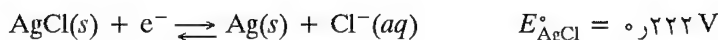
$$a_x = \gamma_x[X]$$

که γ_x ضریب فعالیت X ، پارامتری است که با قدرت یونی محلول تغییر می‌کند. از آنجا که داده‌های پتانسیل سنجی به فعالیتها وابسته‌اند، در این فصل از تقریب متداول $a_x \approx [X]$ استفاده نمی‌کنیم.

سیستمهای الکتروود نوع اول به طور گسترده‌ای برای تجزیه‌های پتانسیل سنجی به چند دلیل به کار نمی‌روند. دلیل اول اینکه این الکترودها خیلی گزینش‌پذیر نیستند و نه تنها به کاتیون خود، بلکه به کاتیونهای دیگری که با سهولت بیشتری کاهیده می‌شوند جواب می‌دهند. مثلاً، الکتروود مس را نمی‌توان برای تعیین مس (II) در حضور یونهای نقره (I) که آنها نیز در سطح مس کاهیده می‌شوند، به کار برد. سایر الکترودهای فلزی مانند روی و کادمیم را تنها می‌توان در محلولهای خنثی یا بازی به کار برد، زیرا این فلزات در حضور اسیدها حل می‌شوند. همچنین فلزات دیگری که با چنان سهولتی اکسید می‌شوند که کاربرد آنها به محلولهایی محدود می‌شود که هوازدایی شده‌اند. در نهایت برخی فلزات سخت‌تر مانند آهن، کروم، کبالت و نیکل پتانسیلهای تکرارپذیری در اختیار نمی‌گذارند. به علاوه، برای این الکترودها، منحنی pX در مقابل فعالیت شیبی به دست می‌دهد که تفاوت و بی‌نظمی قابل توجهی با مقدار نظری ($-0.0592/n$) دارد. به این دلایل، تنها سیستمهای الکتروودی نوع اولی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارت‌اند از Ag/Ag^+ ، Hg/Hg_2^{2+} در محلولهای خنثی و Cu/Cu^{2+} ، Zn/Zn^{2+} ، Cd/Cd^{2+} ، Bi/Bi^{3+} ، Tl/Tl^+ ، Pb/Pb_2^{2+} در محلولهای هوا زدوده.

الکترودهای نوع دوم

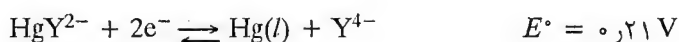
فلزات نه تنها به عنوان الکتروود شناساگر برای کاتیونهای خود عمل می‌کنند، بلکه به فعالیت آنیونهایی که رسوبات کم محلول یا کمپلکسهای پایدار با این گونه کاتیونها تشکیل می‌دهند نیز جواب می‌دهند. مثلاً پتانسیل الکتروود نقره به طور تکرارپذیری با فعالیت یون کلرید در محلولی که با نقره کلرید سیر شده است، وابستگی دارد. در اینجا، واکنش الکتروود را می‌توان به صورت زیر نوشت



رابطه نرنست برای این فرایند چنین است

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}}^{\circ} + 0.0592 \text{pCl} \quad (4-18)$$

معادله ۴-۱۸ نشان می‌دهد که پتانسیل الکتروود نقره متناسب است با pCl ، لگاریتم منفی فعالیت یون کلرید. لذا الکتروود نقره در یک محلول سیرشده با نقره کلرید می‌تواند به عنوان الکتروود شناساگر از نوع دوم برای یون کلرید عمل کند. توجه کنید که علامت جمله لگاریتمی برای الکتروودی از این نوع عکس علامت برای یک الکتروود از نوع اول است (معادله ۳-۱۸ را ببینید). جیوه به عنوان الکتروود نوع دوم برای آنیون EDTA، آنیون Y^{4-} عمل می‌کند. مثلاً، هنگامی که مقدار کمی از HgY^{2-} به محلول حاوی Y^{4-} افزوده شود، نیم‌واکنش در کاتد جیوه به صورت زیر است



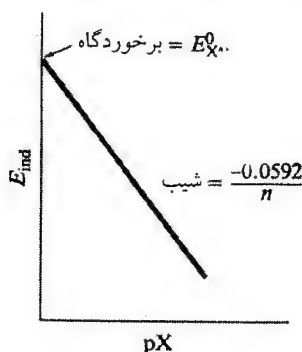
که برای آن

$$E_{\text{ind}} = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_{\text{Y}^{4-}}}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

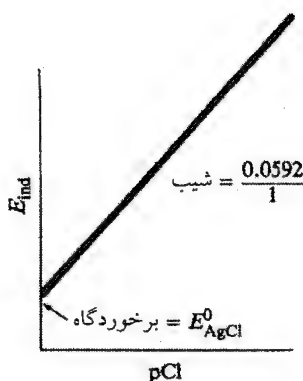
ثابت تشکیل HgY^{2-} خیلی بزرگ است ($10^{21} \times 63$) و لذا غلظت کمپلکس اساساً در گستره وسیعی از غلظت Y^{4-} ثابت باقی می‌ماند. معادله نرنست برای فرایند را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$E = K - \frac{0.0592}{2} \log a_{\text{Y}^{4-}} = K + \frac{0.0592}{2} \text{pY} \quad (5-18)$$

$$K = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{HgY}^{2-}}} \quad \text{که در آن}$$



شکل ۶-۱۸. منحنی معادله ۳-۱۸ برای الکتروود نوع اول



شکل ۱۸-۷. نمودار معادله ۱۸-۴ برای یک الکتروود از نوع دوم

لذا الکتروود جیوه الکتروودی ارزشمند از نوع دوم برای تیتراسیونهای EDTA است.

الکترودهای فلزی بی اثر برای سیستمهای اکساکاهشی

به طوری که در فصل ۱۵ مشاهده شد، یک رسانای بی اثر مانند پلاتین، طلا، پالادیم یا کربن به پتانسیل سیستمهای اکساکاهشی که با آن در تماس است جواب می دهد، مثلاً، پتانسیل الکتروود پلاتین که در یک محلول حاوی سریم (III) و سریم (IV) فرو رفته است به صورت زیر است

$$E_{ind} = E^{\circ}_{Ce(IV)} - 0.0592 \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

لذا، الکتروود پلاتین یک الکتروود نشان دهنده مناسب برای تیتراسیونهای شامل محلولهای سریم (IV) است.

۱۸-۲. الکترودهای غشایی [۲]

برای سالهای متمادی، مناسبترین روش برای تعیین pH شامل اندازه گیری پتانسیل ظاهر شده در عرض یک غشای شیشه ای نازک بوده است که دو محلول با غلظتهای یون هیدروژن متفاوت را از یکدیگر جدا می کند. پدیده ای که اندازه گیری مبتنی بر آن است ابتدا در سال ۱۹۰۶ گزارش شد و تاکنون توسط پژوهشگران زیادی به طور مفصل مطالعه شده است. در نتیجه، حساسیت و گزینش پذیری غشاهای شیشه ای نسبت به یون هیدروژن نسبتاً خوب درک شده است. به علاوه، این اطلاعات به ابداع انواع سایر غشاهایی که به طور گزینشی به بیش از یک دو جین یونهای دیگر جواب می دهند، منجر شده است. الکترودهای غشایی را گاهی الکترودهای یون - p

می نامند، زیرا داده‌های به دست آمده از آنها معمولاً به صورت تابعهای p مانند pH ، pCa یا pNO_3 است. در این بخش، چند نوع از غشاهای یون- p را بررسی می‌کنیم. علاوه بر این، یک ردیاب گاز حس‌کن مبتنی بر یک غشای نابلوری تشریح می‌شود.

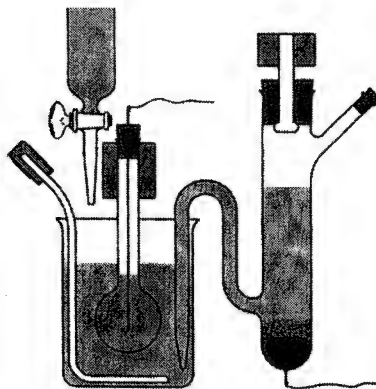
اهمیت دارد در آغاز این بحث توجه کنیم که الکترودهای غشایی با الکترودهای فلزی هم از نظر اصول و هم از نظر طراحی تفاوت‌های اساسی دارند. در اینجا الکترودهای شیشه‌ای را برای اندازه‌گیریهای pH به کار می‌بریم تا این تفاوت‌ها را نشان دهیم.

۱۸-۳. الکترودهای شیشه‌ای برای اندازه‌گیری pH

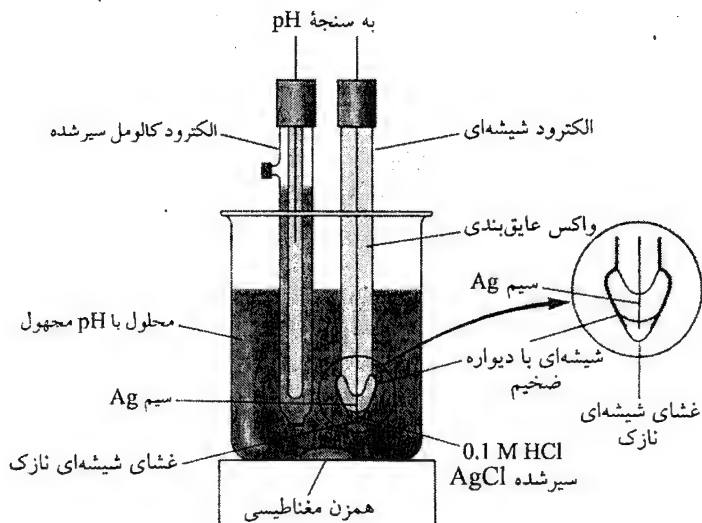
یک سلول نوعی برای اندازه‌گیری pH در شکل ۱۸-۹ نشان داده شده است. سلول متشکل از یک الکتروده شناساگر شیشه‌ای و یک الکتروده مرجع کالومل سیر شده فرو رفته در محلولی است که pH آن مورد اندازه‌گیری است. الکتروده شناساگر متشکل از یک غشای شیشه‌ای حساس به pH است که یک لوله پلاستیکی یا شیشه‌ای با دیواره ضخیم به انتهای آن جوش داده شده است. حجم کوچکی از هیدروکلریک اسید رقیق سیر شده با نقره کلرید در لوله موجود است (محلول درونی در بعضی الکترودها یک بافر حاوی یون کلرید است). یک سیم نقره‌ای در این محلول یک الکتروده مرجع نقره / نقره کلرید تشکیل می‌دهد که به یکی از پایانه‌های وسیله اندازه‌گیری پتانسیل متصل می‌شود. الکتروده کالومل به پایانه دیگر وصل می‌شود.

مقاومت الکتریکی غشای یک الکتروده شیشه‌ای نوعی (با ضخامت 0.3 mm تا 1 mm) برابر $50 \text{ M}\Omega$ است.

الکتروده مرجع بیرونی می‌تواند به جای SCE نشان داده شده در شکل ۱۸-۹، یک الکتروده $Ag/AgCl$ باشد.



شکل ۱۸-۸. اولین الکتروده شیشه‌ای عملی [۳]

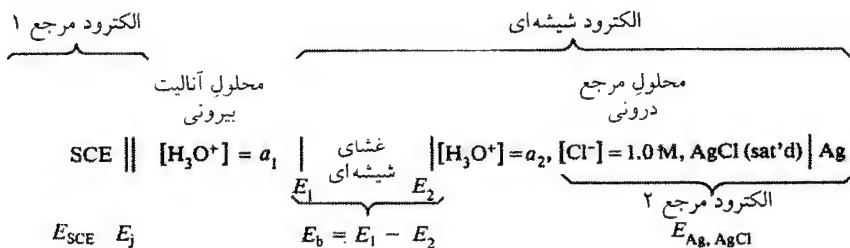


شکل ۱۸-۹. سیستم الکتروده نوعی برای اندازه گیری pH

شکل ۱۸-۹ و نمودار شمایی این سلول در شکل ۱۸-۱۰ نشان می دهند که سیستم الکتروده شیشه‌ای حاوی دو الکتروده مرجع است: (۱) الکتروده کالومل بیرونی و (۲) الکتروده نقره / نقره کلرید درونی. با اینکه الکتروده مرجع درونی قسمتی از الکتروده شیشه‌ای است، ولی عنصر حساس به pH نیست. در عوض، این غشای شیشه‌ای نازک در نوک الکتروده است که به pH جواب می دهد.

ترکیب و ساختار غشای شیشه‌ای

بررسیهای سیستماتیک زیادی در مورد تأثیر ترکیب شیشه بر حساسیت غشاها به پروتون و



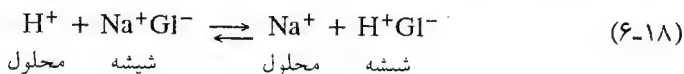
شکل ۱۸-۱۰. نمودار یک سلول شیشه / کالومل برای اندازه گیری pH

سایر کاتیونها انجام شده است و در حال حاضر تعدادی فرمولبندی برای ساخت الکترودها به کار می رود. شیشه کرنینگ ۰۱۵ که به طور وسیعی برای غشاها به کار می رود، متشکل از تقریباً Na_2O ۲۲٪، CaO ۶٪، SiO_2 ۷۲٪ است. این غشا ویژگی عالی نسبت به یون هیدروژن تا pH حدود ۹ نشان می دهد. مع ذالک، در مقادیر pH بالاتر، شیشه تا حدی به یون سدیم و همچنین سایر کاتیونهای تک بار حساس می شود. امروزه فرمولبندی شیشه های دیگری به کار می رود که در آنها یونهای سدیم و کلسیم با درجات مختلفی با یونهای باریوم و لیتیم جایگزین شده اند. این غشاها گزینش پذیری و عمر بالایی دارند.

به طوری که در شکل ۱۸-۱۱ نشان داده شده است. یک شیشه سیلیکاتی مصرف شده برای غشاها متشکل از تعداد نامتناهی شبکه های سه بُعدی SiO_4^{4-} است که در آنها هر سیلیسیم به چهار اکسیژن پیوندشده و هر اکسیژن به دو سیلیسیم متصل است. در درون منافذ این ساختار کاتیون کافی برای خنثی کردن بار منفی گروه های سیلیکات وجود دارد. کاتیونهای تک بار، مانند سدیم و لیتیم در درون شبکه متحرک اند و مسئول رسانش الکتریکی در درون غشا هستند.

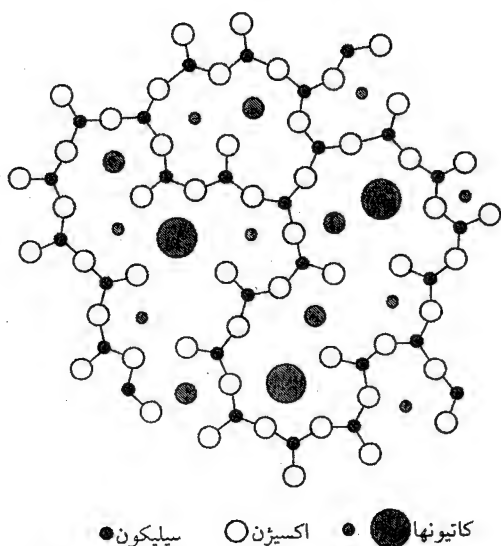
دو سطح غشای شیشه ای قبل از اینکه به عنوان الکتروده pH عمل کند، باید آبوشیده شود. شیشه های نامگیر به pH حساس نیستند. حتی شیشه ها نامگیر بعد از آب زدایی توسط نگهداری در یک خشکانه، حساسیت به pH خود را از دست می دهند. مع ذالک، این اثر برگشت پذیر است و بعد از خیساندن الکتروده در آب، حساسیت خود را به دست می آورد.

آب زدایی از یک غشای شیشه ای حساس به pH، شامل یک واکنش تبادل یونی بین کاتیونهای تک بار درون شبکه ای شیشه و پروتونهای محلول است. این فرایند فقط شامل کاتیونهای تک والانس است، زیرا کاتیونهای دو یا سه والانسی به شدت در درون ساختار شبکه نگهداری شده اند و با یونهای موجود در محلول تبادل نمی شوند. بنابراین، واکنش تبادل یونی نوعی را می توان به صورت زیر نوشت:



شیشه هایی که آب جذب می کنند، نامگیر نامیده می شوند.

اتمهای اکسیژن متصل به تنها یک اتم سیلیسیم، مواضع GI^- با بار منفی هستند. ثابت تعادل این فرایند به حدی بزرگ است که سطوح یک غشای شیشه ای آبوشیده معمولاً متشکل از تنها سیلیسیک اسید (H^+GI^-) است. یک استثنا در این مورد در محیطهای به شدت قلیایی وجود دارد که در آنها غلظت یون هیدروژن بسیار کم و غلظت یون سدیم زیاد است؛ در اینجا، کسر قابل توجهی از مواضع با یونهای سدیم اشغال می شوند.



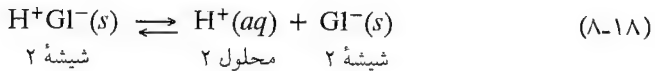
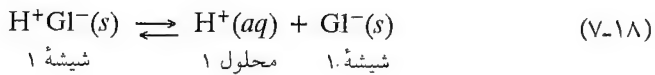
شکل ۱۸-۱۱. منظره سطح مقطع ساختار شیشه سیلیکاتی. علاوه بر سه پیوند Si-O نشان داده شده، هر سیلیسیم به یک اتم اکسیژن دیگر، در بالا یا در پایین صفحه کاغذ پیوند شده است [۴].

پتانسیل غشا

قسمت پایین شکل ۱۸-۱۰ چهار پتانسیلی را نشان می‌دهد که هنگام تعیین pH با یک الکتروود شیشه‌ای در سلول ظاهر می‌شود. دو پتانسیل از این سه پتانسیل، $E_{Ag,AgCl}$ و E_{SCE} ، پتانسیل الکترودهای مرجع است که ثابت باقی می‌ماند. پتانسیل سوم در عرض پل نمکی ظاهر می‌شود که الکتروود کالومل را از محلول آنالیت جدا می‌کند. این اتصال و پتانسیل اتصال مربوط به آن، E_j ، در تمام سلولهای مورد استفاده برای اندازه‌گیری پتانسیل سنجی غلظت یون مشاهده می‌شود. چهارمین و مهمترین پتانسیل نشان داده شده در شکل ۱۸-۱۰ پتانسیل مرزی، E_b ، است که با pH محلول آنالیت تغییر می‌کند. دو الکتروود مرجع به‌سادگی تماسهای الکتریکی با محلول را فراهم می‌کنند به نحوی که پتانسیل مرزی بتواند اندازه‌گیری شود.

پتانسیل مرزی

در شکل ۱۸-۱۰ پتانسیل مرزی به این صورت نشان داده شده است که از دو پتانسیل E_1 و E_2 که در دو سطح غشای شیشه‌ای ظاهر می‌شوند، به وجود می‌آید. منبع این دو پتانسیل باری است که در نتیجه واکنشهای زیر ظاهر می‌شود



که در آنها زیرنویس ۱ به سطح مشترک بین سطح خارجی شیشه و محلول آنالیت و زیرنویس ۲ به سطح مشترک بین محلول درونی و سطح درونی شیشه اشاره دارد. این دو واکنش باعث می شوند تا سطوح شیشه نسبت به محلولی که در آن فرو رفته اند دارای بار منفی شوند و لذا به دو پتانسیل E_1 و E_2 نشان داده شده در شکل ۱۸-۱۰ منجر گردند. موقعیت دو تعادلی که باعث به وجود آمدن این دو پتانسیل می شود، توسط غلظت یون هیدروژن در دو محلول در هر یک از دو طرف غشا تعیین می شود. زمانی که این دو موقعیت متفاوت باشند، سطحی که در آن تفکیک بیشتری روی دهد، نسبت به سطح دیگر منفی می شود. این تفاوت در بار، پتانسیل مرزی E_b است که از طریق یک معادله نرنست مانند، به فعالیت یون هیدروژن در هر یک از محلولها ارتباط داده می شود

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (9-18)$$

که در آن a_1 فعالیت محلول آنالیت و a_2 فعالیت محلول درونی است. برای الکتروود شیشه ای pH، فعالیت یون هیدروژن محلول درونی ثابت نگه داشته می شود و لذا معادله ۹-۱۸ به صورت زیر ساده می شود

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 = L' - 0.0592 \text{ pH} \quad (10-18)$$

که در آن

$$L' = -0.0592 \log a_2$$

لذا پتانسیل مرزی معیاری از فعالیت یون هیدروژن محلول بیرونی است.

پتانسیل الکتروود شیشه ای

پتانسیل الکتروود شیشه ای E_{ind} سه جزء سازنده دارد: (۱) پتانسیل مرزی که با معادله ۹-۱۸ داده شده است، (۲) پتانسیل الکتروود مرجع Ag/AgCl درونی و (۳) پتانسیل بی تقارن کوچک، E_{asy} ، که به کندی با زمان تغییر می کند و به این علت به وجود می آید که دو سطح غشا دقیقاً یکسان نیست. این امر را می توان به صورت معادله زیر نوشت

$$E_{\text{ind}} = E_b + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asy}}$$

با جایگزینی معادله ۱۸-۱۰ برای E_b می دهد

$$E_{\text{ind}} = L' + 0.0592 \log a_1 + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asy}}$$

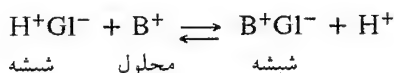
$$E_{\text{ind}} = L + 0.0592 \log a_1 = L - 0.0592 \text{ pH} \quad (11-18)$$

که در آن L ترکیبی از سه جمله ثابت است. معادله ۱۸-۱۱ و ۱۸-۳ را مقایسه کنید. گرچه این دو معادله در شکل مشابه اند، به خاطر داشته باشید که منابع پتانسیل الکترودهایی را که آنها تشریح می کنند به طور کامل متفاوت اند.

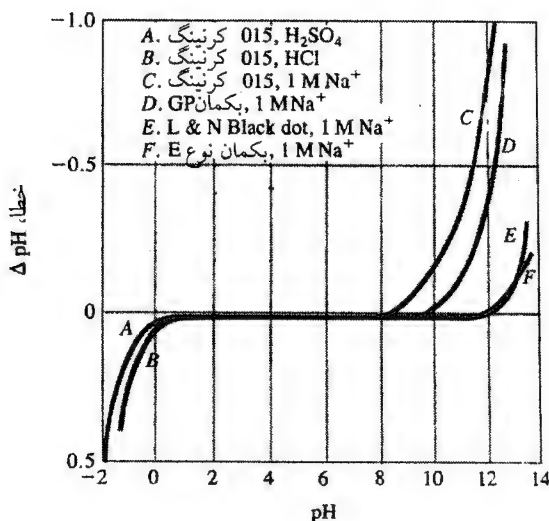
خطای قلیایی

الکتروده شیشه ای هم به غلظت یون هیدروژن و هم به یونهای فلزات قلیایی در محلول بازی جواب می دهد، بزرگی این خطای قلیایی برای چهار غشای شیشه ای مختلف در شکل ۱۸-۱۲ (منحنیهای C تا F) نشان داده شده است، این منحنیها به محلولهایی اشاره دارند که در آنها غلظت یون سدیم در 1 M ثابت نگه داشته شد، در حالی که pH تغییر یافت. توجه کنید که خطا منفی است (یعنی، مقادیر pH اندازه گیری شده کمتر از مقادیر واقعی است)؛ این امر پیشنهاد می کند که الکتروده علاوه بر پروتون به یونهای سدیم نیز جواب می دهد. این مشاهدات با داده های به دست آمده برای محلولهای حاوی غلظتهای مختلفی از یون سدیم تأیید شده است. لذا در $\text{pH} = 12$ ، الکتروده با غشای کرینگ ۱۵ (منحنی C در شکل ۱۸-۱۲) هنگامی که در یک محلول با غلظت سدیم 1 M فرو رود، pH برابر 11.3 را ثبت می کند، ولی اگر در محلول با غلظت یون سدیم 0.1 M قرار گیرد، pH برابر 11.7 را نشان می دهد: تمام کاتیونهای تک بار، خطای قلیایی تولید می کنند که بزرگی آن هم به کاتیون مورد سؤال و هم به ترکیب غشای شیشه ای بستگی دارد.

خطای قلیایی را می توان با فرض تعادل تبادل بین یونهای هیدروژن در سطح شیشه و کاتیونهای در محلول، به طور رضایت بخشی تشریح کرد. این فرایند به سادگی عکس فرایند نشان داده شده در معادله ۱۸-۶ است:



که در آن B^+ نماینده کاتیون تک بار مانند یون سدیم است. در محلولهای قلیایی، فعالیت یون سدیم در مقایسه با فعالیت یون هیدروژن به حدی بزرگ می شود که الکتروده به هر دو گونه جواب می دهد.



شکل ۱۲-۱۸. خطای اسیدی و قلیایی برای الکترودهای شیشه‌ای برگزیده در 25°C [۵]

خطای اسیدی

به طوری که در شکل ۱۲-۱۸ نشان داده شده است، الکترود شیشه‌ای نوعی در محلول با pH کمتر از حدود ۵، خطایی نشان می‌دهد که علامت آن عکس خطای قلیایی است. در این ناحیه pHهای قرائت‌شده بالا هستند. بزرگی خطا به عوامل مختلفی بستگی دارد و معمولاً خیلی تکرارپذیر نیست. علل خطای اسیدی کاملاً درک نشده‌اند.

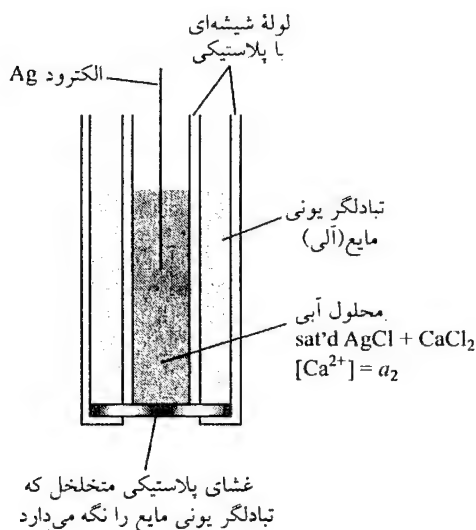
۱۸ د - ۴. الکترودهای شیشه‌ای برای سایر کاتیونها علاوه بر پروتون

خطای قلیایی در الکترودهای شیشه‌ای اولیه به بررسی‌هایی در مورد اثر ترکیب شیشه بر بزرگی این خطا منجر شد. یک نتیجه این بررسی‌ها ابداع شیشه‌هایی بوده است که خطای قلیایی برای آنها زیر pH حدود ۱۲ ناچیز است (منحنیهای E و F در شکل ۱۲-۱۸). مطالعات دیگر به کشف ترکیب‌هایی از شیشه منجر شده است که تعیین سایر کاتیونها علاوه بر هیدروژن را ممکن می‌سازند. وارد کردن Al_2O_3 یا B_2O_3 در شیشه اثر مورد نظر را دارد. الکترودهای شیشه‌ای که اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم گونه‌های تک‌بار مانند Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ ، Rb^+ ، Cs^+ ، Li^+ ، Ag^+ را ممکن می‌سازند، ابداع شده‌اند. برخی از این شیشه‌ها به طور رضایت‌بخشی نسبت به کاتیونهای تک‌بار ویژه‌گزینش‌پذیرند. الکترودهای شیشه‌ای برای Na^+ ، Li^+ و NH_4^+ و غلظت کل کاتیونهای تک‌والانسی امروزه از منابع تجارتي در دسترس قرار می‌گیرد.

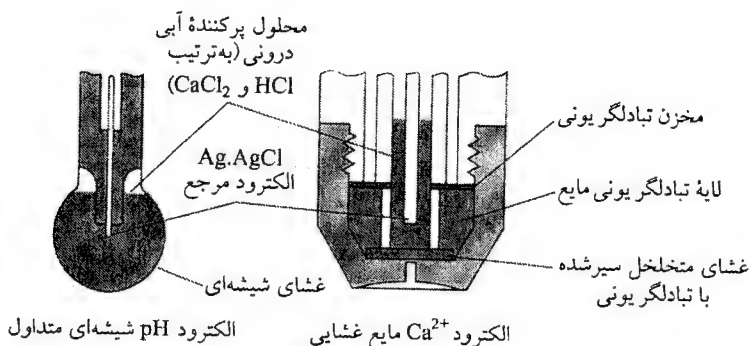
۱۸ د-۵. الکترودهای مایع غشایی

الکترودهای مایع غشایی پتانسیلی در عرض سطح مشترک بین محلول حاوی آنالیت و تبادلگر یون مایعی ظاهر می‌سازد که به طور گزینشی با یون آنالیت پیوند می‌دهد. این الکترودها برای اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم تعدادی از کاتیونهای چندوالانسی و همچنین برخی از آنیونها ساخته شده‌اند.

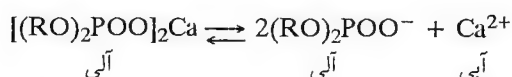
شمای یک الکترودهای مایع غشایی برای کلسیم در شکل ۱۸-۱۳ نشان داده شده است. این الکتروده متشکل از اجزای زیر است: یک غشای رسانا که به طور گزینشی با یونهای کلسیم پیوند می‌دهد، یک محلول درونی حاوی غلظت ثابتی از کلسیم کلرید و یک الکتروده نقره که با نقره کلرید پوشیده شده است تا یک الکتروده مرجع درونی تشکیل دهد. به تشابهات بین الکترودهای مایع غشایی و الکتروده شیشه‌ای نشان داده شده در شکل ۱۸-۱۴ توجه کنید. جزء فعال غشا، یک تبادلگر یونی است که متشکل از یک کلسیم دی‌الکیل فسفات می‌باشد که تقریباً در آب حل نمی‌شود. در الکتروده نشان داده شده در شکل‌های ۱۸-۱۳ و ۱۸-۱۴، تبادلگر یونی در یک مایع آلی امتزاج‌ناپذیر حل می‌شود که توسط گرانی به درون منافذ یک صفحه متخلخل آبگریز وارد می‌شود. سپس صفحه به عنوان غشایی عمل می‌کند که محلول درونی را از محلول آنالیت جدا می‌سازد. در یک طراحی جدیدتر، تبادلگر یونی در یک ژل پلی‌وینیل کلرید سفت تثبیت می‌شود که به انتهای لوله چسبانده شده است که محلول درونی و الکتروده مرجع را نگه می‌دارد. در هر یک از این دو طراحی، یک تعادل تفکیک در هر سطح مشترک غشا به وجود می‌آید که مشابه معادلات ۱۸-۷ و ۱۸-۸ است:



شکل ۱۸-۱۳. نمودار الکترودهای مایع غشایی برای Ca^{2+}



شکل ۱۸-۱۴. مقایسه الکترود یون کلسیم مایع غشایی با الکترود شیشه‌ای



که در آن R یک گروه آلیفاتیک با وزن مولکولی زیاد است. مانند الکترود شیشه‌ای، چنانچه میزان تفکیک تبادلگر یونی در یک سطح با میزان تفکیک در سطح دیگر تفاوت داشته باشد، پتانسیلی در عرض غشا ظاهر می‌شود. این پتانسیل نتیجه تفاوت در فعالیت یون کلسیم محلولهای درونی و برونی است. رابطه بین پتانسیل غشا و فعالیت یون کلسیم با رابطه‌ای داده می‌شود که مشابه معادله ۹-۱۸ است:

$$E_b = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (12-18)$$

که در آن a_1 و a_2 به ترتیب فعالیت یون کلسیم در محلول برونی و درونی است. از آنجا که فعالیت یون کلسیم محلول درونی ثابت است،

$$E_b = N + \frac{0.0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0.0592}{2} \text{pCa} \quad (13-18)$$

که در آن N یک ثابت است (معادلات ۱۳-۱۸ و ۱۰-۱۸ را مقایسه کنید). توجه کنید که چون کلسیم یک یون دووالانسی است، لذا عدد ۲ در مخرج ضریب جمله لگاریتمی ظاهر می‌شود. شکل ۱۴-۱۸ جنبه‌های ساختاری یک الکترود شیشه غشایی و یک الکترود مایع غشایی

آبگریز یعنی دافع آب. صفحه آبگریز مایعات آلی را جذب ولی آب را دفع می‌کند.

موجود تجارتی یون کلسیم را مقایسه می‌کند. گزارش شده است که حساسیت الکترودهای مایع غشایی برای یون کلسیم در مقایسه با یون منیزیم ۵۰ مرتبه و در مقایسه با یونهای سدیم یا پتاسیم ۱۰۰۰ مرتبه بیشتر است. فعالیت یون کلسیم به کوچکی $5 \times 10^{-7} M$ را می‌توان اندازه گرفت. عملکرد الکترودها در گستره pH از ۵٫۵ تا ۱۱ مستقل از pH است. در سطوح پایتتر pH، بدون شک یونهای هیدروژن جایگزین تعدادی از یونهای کلسیم در تبادلگر می‌شوند؛ در این حال الکترودها علاوه بر pCa، به pH نیز حساس می‌شود.

الکترودهای مایع غشایی یون کلسیم وسیله‌ای ارزشمند برای پژوهشهای فیزیولوژیکی است، زیرا این یون نقش مهمی را در فرایندهایی مانند هدایت اعصاب، تشکیل استخوان، انقباض عضله، انبساط و انقباض قلب و کار مجاری کلیوی و احتمالاً فشار خون را به عهده دارد. اکثر این فرایندها بیشتر تحت تأثیر فعالیت یون کلسیم قرار دارند تا تحت تأثیر غلظت آن؛ البته فعالیت پارامتری است که با الکترودها اندازه‌گیری می‌شود.

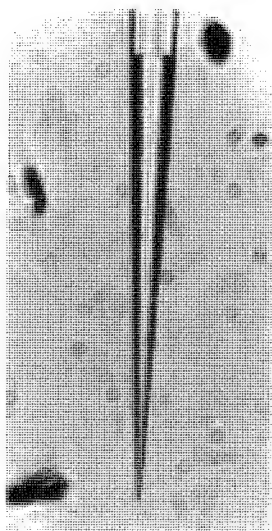
یک الکترودهای مایع غشایی ویژه دیگر که برای مطالعات فیزیولوژیکی ارزش زیادی دارد، الکترودهای یون پتاسیم است، زیرا به نظر می‌رسد که انتقال پیامهای عصبی شامل حرکت این یونها در عرض غشاهای عصبی باشد. مطالعه این فرایند نیاز به الکترودهی دارد که بتواند غلظتهای کم یون پتاسیم را در حضور غلظتهای به مراتب بزرگتر یون سدیم آشکار سازد. چند الکترودهای مایع غشایی این نیاز را برآورده می‌کنند؛ یک غشای مایعی مبتنی بر آنتی بیوتیک والینومایسین، یک اتر حلقه‌ای است که تمایل زیادی برای یون پتاسیم دارد. با همین اهمیت می‌توان از مشاهده یک غشای مایعی متشکل از والینومایسین در دی‌فنیل اتر نام برد که از پاسخگویی آن نسبت به یون پتاسیم حدود 10^4 مرتبه بزرگتر از پاسخگویی آن نسبت به یون سدیم است [۶]. عکس ریزی از یک الکترودهای کوچک به کار رفته برای تعیین میزان پتاسیم در یک یاخته تک در شکل ۱۸-۱۵ نشان داده شده است.

الکترودهای یون‌گزین را می‌توان برای اندازه‌گیری فعالیت یونها در درون یک سلول زنده به کار برد.

فهرستی از بعضی از الکترودهای مایع غشای تجارتی موجود در جدول ۱۸-۱ آمده است. الکترودهای حساس به آنیون، از یک محلول حاوی رزین تبادل آنیونی در یک حلال آلی استفاده می‌کنند. الکترودهای مایع غشایی که در آنها مایع تبادل در یک ژل پلی‌وینیل‌کلرید نگه داشته شده، برای Ca^{2+} ، K^{+} ، No_3^{-} ، BF_4^{-} ابداع شده است. این الکترودها، ظاهر الکترودهای بلوری را دارند که در بخش زیر بررسی می‌شوند.

۱۸ د-۶. الکترودهای بلور غشایی

پژوهش زیادی وقف توسعه غشاهای جامدی شده است که گزینش‌پذیری آنها نسبت به آنیونها



شکل ۱۸-۱۵. عکس یک میکروالکتروود مایعی تبادلگر
یونی پتاسیم با $125\mu\text{m}$ تبادلگر یونی در نوک، عکس اصلی
۴۰۰ مرتبه بزرگ شده است [۷].

مشابه رفتار بعضی از شیشه‌هایی است که نسبت به برخی از کاتیونها دارند. مشاهده کرده‌ایم که گزینش پذیری یک غشا مربوط به حضور محلهای آنیونی در سطح شیشه است که تمایل خاصی نسبت به بعضی از کاتیونها نشان می‌دهند. به همین نحو، می‌توان انتظار داشت که یک غشای با محلهای کاتیونی نسبت به آنیونها به طور گزینشی جواب دهد.

غشاهایی از قرصهای قابی نقره هالیدها تهیه شده و با موفقیت در الکتروودها برای تعیین گزینشی یونهای کلرید، برمید و یدید به کار رفته است. به علاوه، یک الکتروود مبتنی بر یک غشای چند بلوری Ag_2S توسط یکی از سازندگان برای تعیین یون سولفید ارائه شده است. در هر نوع غشا، یونهای نقره به اندازه کافی تحرک دارند تا الکتتریسته را از درون محیط جامد

جدول ۱۸-۱ مشخصات الکتروودهای مایع غشایی [۸]

مزامحلهای عمده	گستره غلظت، M	یون آنالیت
Pb^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Sr^{2+}	10^{-7} به 10^{-5}	Ca^{2+}
I^- , OH^- , SO_4^{2-}	10^{-6} به 10^{-5}	Cl^-
ClO_4^- , I^- , ClO_3^- , CN^- , Br^-	10^{-6} به 10^{-7}	NO_3^-
I^- , ClO_3^- , CN^- , Br^-	10^{-6} به 10^{-7}	ClO_4^-
Cs^+ , NH_4^+ , Tl^+	10^{-6} به 10^{-1}	K^+
Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+}	10^{-6} به 10^{-6}	سختی آب ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)

هدایت کنند. مخلوطهایی از PbS ، CdS ، و CuS با Ag_2S ، غشاهایی در اختیار می‌گذارند که به ترتیب برای یونهای Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Cu^{2+} گزینشی هستند؛ یون نقره باید در این غشاها حضور داشته باشد تا الکتروسیته را هدایت کنند، زیرا یونهای دووالانسی در بلورها نامتحرک اند. پتانسیلی که در عرض الکترودهای حالت جامد بلوری ظاهر می‌شود، با رابطه‌ای مشابه معادله ۱۸-۱۲ تشریح می‌شود.

یک الکتروود بلوری برای یون فلوئورید نیز از منابع تجارتي در دسترس است. غشا متشکل از برشی از یک بلور تک لانتان فلوئورید است که برای ازدیاد هدایت الکتریکی آن با اورپیم (II) فلوئورید آغشته شده است. غشا که بین یک محلول مرجع و محلولی که مورد اندازه‌گیری است نگه داشته شده است، پاسخی نظری به تغییرات فعالیت یون فلوئورید از 10^{-10} تا 10^{-6}M در اختیار می‌گذارد. این الکتروود برای یون فلوئورید در مقایسه با آنیونهای متداول دیگر تا چند هزار برابر گزینش پذیرتر است؛ به نظر می‌رسد که تنها یون هیدروکسید مزاحمت جدی ایجاد می‌کند. فهرستی از بعضی از الکترودهای حالت جامد که به طور تجارتي موجودند، در جدول ۱۸-۲ آمده است.

۱۸-۵-۲. ردیابهای گاز حس‌کن

شکل ۱۸-۱۶ جنبه‌های اساسی یک ردیاب گاز حس‌کن پتانسیل‌سنجی را نشان می‌دهد که متشکل از یک لوله حاوی الکتروود مرجع، یک الکتروود یون ویژه و یک محلول الکتروولیت

جدول ۱۸-۲ مشخصات الکترودهای بلوری حالت جامد [۸]

یون آنالیت	گستره غلظت، M	مزاحمهای عمده
Br^-	Ag^+ : 10^0 به 5×10^{-6}	CN^- ، I^- ، S^{2-}
Cd^{2+}	Ag^+ : 10^{-1} به 1×10^{-7}	Fe^{2+} ، Pb^{2+} ، Hg^{2+} ، Ag^+ ، Cu^{2+}
Cl^-	Ag^+ : 10^0 به 5×10^{-5}	CN^- ، I^- ، Br^- ، S^{2-}
Cu^{2+}	Ag^+ : 10^{-1} به 1×10^{-8}	Hg^{2+} ، Ag^+ ، Cd^{2+}
CN^-	Ag^+ : 10^{-2} به 1×10^{-6}	S^{2-}
F^-	Ag^+ : Sat'd به 1×10^{-6}	OH^-
I^-	Ag^+ : 10^0 به 5×10^{-8}	
Pb^{2+}	Ag^+ : 10^{-1} به 1×10^{-6}	Hg^{2+} ، Ag^+ ، Cu^{2+}
$\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$	Ag^+ : 10^0 به 1×10^{-7} S^{2-} : 10^0 به 1×10^{-7}	Hg^{2+}
SCN^-	Ag^+ : 10^0 به 5×10^{-6}	I^- ، Br^- ، CN^- ، S^{2-}

است. یک غشای نازک، تعویض پذیر و گاز تراوا به یک سر لوله متصل است که به عنوان سدّی بین محلولهای درونی و آنالیت عمل می کند. به طوری که از شکل ۱۸-۱۶ دیده می شود، این وسیله یک سلول الکتروشیمیایی کامل است و بهتر است به جای الکتروُد، ردیاب نامیده شود. ردیابهای گاز حس کن کاربرد گسترده ای برای تعیین گازهای حل شده در آب و سایر حلالها پیدا کرده اند.

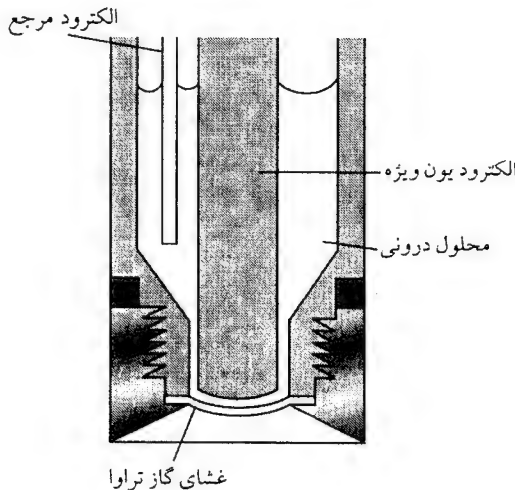
ردیاب گاز حس کن یک سلول گالوانی است که پتانسیل آن به غلظت یک گاز در یک محلول مرتبط است:

ترکیب غشا

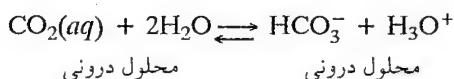
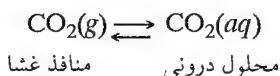
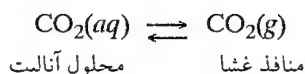
غشای ریز منفذی از یک بسپار آبگریز ساخته می شود. به طوری که از نام آن برمی آید، غشا منافذ زیادی دارد (اندازه متوسط منفذ کمتر از $1\mu m$ است) و عبور آزاد گازها را ممکن می سازد؛ همزمان، بسپار دافع آب، از وارد شدن آب و یونهای حل شده به درون منافذ جلوگیری می کند. ضخامت غشا حدود ۱ mm است.

مکانیسم جواب

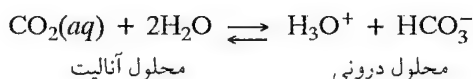
با استفاده از کرین دیوکسید به عنوان مثال، انتقال گاز به محلول درونی را می توان با مجموعه معادلات زیر نشان می دهد



شکل ۱۸-۱۶. نمودار یک ردیاب گاز حس کن



تعادل آخری باعث می‌شود تا pH فیلم درونی تغییر کند. سپس این تغییر با سیستم الکتروود شیشه / الکتروود کالومل درونی آشکارسازی می‌شود. توصیف فرایند کل با جمع کردن سه معادله بالا به دست می‌آید:



می‌توان نشان داد که پتانسیل سلول درونی با رابطه داده می‌شود،

$$E_{\text{سلول}} = L + 0.0592 \log [\text{CO}_2(aq)]_{\text{ext}} \quad (14-18)$$

که در آن L یک ثابت است. لذا، پتانسیل بین الکتروود شیشه‌ای و الکتروود مرجع در محلول درونی با غلظت CO_2 در محلول برونی تعیین می‌شود. توجه کنید که هیچ الکتروودی در تماس مستقیم با محلول آنالیت نیست. بنابراین، این وسایل را به جای الکترودهای گاز حس‌کن، سلولها یا ردیابهای گاز حس‌کن می‌نامند. با این حال، این وسایل را در برخی از نوشتارها و بسیاری از جزوه‌های تبلیغاتی همچنان الکتروود می‌نامند.

اگرچه اغلب این وسایل را الکترودهای گاز حس‌کن می‌نامند، ولی به علت اینکه سلولهای الکتروشیمیایی کامل‌اند، باید ردیابهای گاز حس‌کن نامیده شوند.

تنها گونه‌های مزاحم گازهای حل‌شده‌ای هستند که از درون غشا عبور می‌کنند و لذا بر pH محلول درونی اثر می‌گذارند. ویژگی یک ردیاب گاز، تنها به نفوذپذیری غشا بستگی دارد. ردیابهای گاز حس‌کن برای CO_2 ، NO_2 ، H_2S ، SO_2 ، HF ، HCN و NH_3 امروزه در بازار موجود است.

۱۸. دستگاه برای اندازه گیری پتانسیل سلول

اکثر سلولهای حاوی الکتروود غشایی، مقاوت الکتریکی بسیار بالایی دارند (حدود 10^8 اهم یا بیشتر). برای اندازه گیری دقیق پتانسیل این گونه مدارهای با مقاومت بالا، لازم است ولت سنج یک مقاومت الکتریکی داشته باشد که بزرگی آن بسیار بزرگتر از مقاومت سلول مورد اندازه گیری باشد. در صورتی که مقاومت سنج خیلی کم باشد، جریان از سلول کشیده می شود که در این حال پتانسیل خروجی آن را پایین می آورد و لذا یک خطای منفی حاصل می شود. این اثر در شکل ۱۸-۱۷ نشان داده شده است که به صورت نموداری از خطای نسبی در پتانسیل خوانده شده به عنوان تابعی از مقاومت سنج به مقاومت سلول رسم شده است. زمانی که مقاومت سنج و مقاومت سلول یکی باشد، یک خطای نسبی حدود ۵۰٪- حاصل می شود. هنگامی که این نسبت ۱۰ باشد، خطای حدود ۹٪- و زمانی که این نسبت ۱۰۰۰ باشد، خطای نسبی کمتر از ۱٪+ است.

نکته ۱-۱۸

آزمایش پرستاری

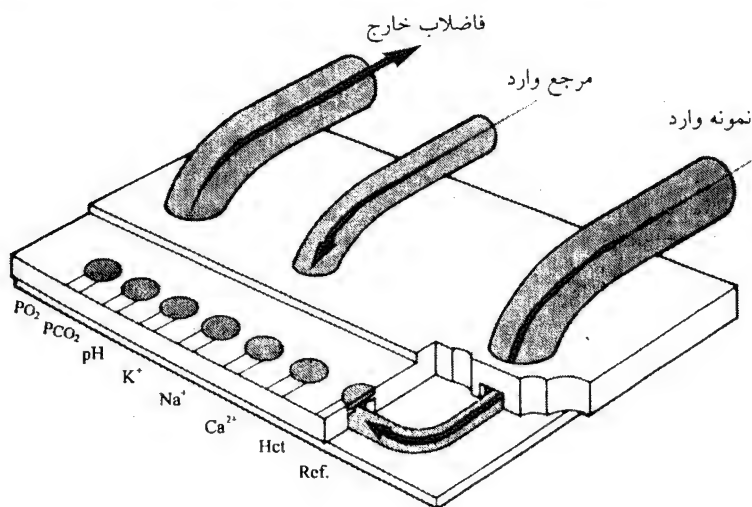
طب جدید به شدت به اندازه گیریهای تجزیه ای برای تشخیص و عمل در اتاق عمل و واحد مراقبتهای شدید وابسته است. گزارش فوری از گاز خون و غلظت الکترولیت خون به ویژه برای پزشک در این موارد مهم است. اغلب وقت کافی برای انتقال نمونه های خون به آزمایشگاههای بالینی، انجام تجزیه های مورد نیاز و گزارش نتایج به تخت بیمار وجود ندارد. در این زمینه، دستگاه خودکاری را تشریح می کنیم که به ویژه برای قرار گرفتن نزدیک بیمار طراحی شده است. این دستگاه غلظتهای اکسیژن، کربن دیوکسید، سدیم، پتاسیم و کلسیم و همچنین pH و هماتوکریت را در تمام خون اندازه می گیرد [۹]. آنالیتها، گستره اندازه گیریها و تفکیک اندازه گیریهای دستگاه در جدول زیر آمده است.

آنالیت	گستره	تفکیک
P_{O_2}	۰ در ۷۶۰ mm Hg	۱ mm Hg
P_{CO_2}	۵ در ۹۹ mm Hg	۱ mm Hg
Na^+	۱۰۰ در ۲۰۰ mM	۰.۱ mM
K^+	۰.۱ در ۹.۹ mM	۰.۱ mM
Ca^{2+}	۰.۱ در ۵.۰ mM	۰.۱ mM
pH	۶.۸۰ در ۷.۸۰	۰.۰۱
هماتوکریت	۱۵ در ۵۲٪	۱٪

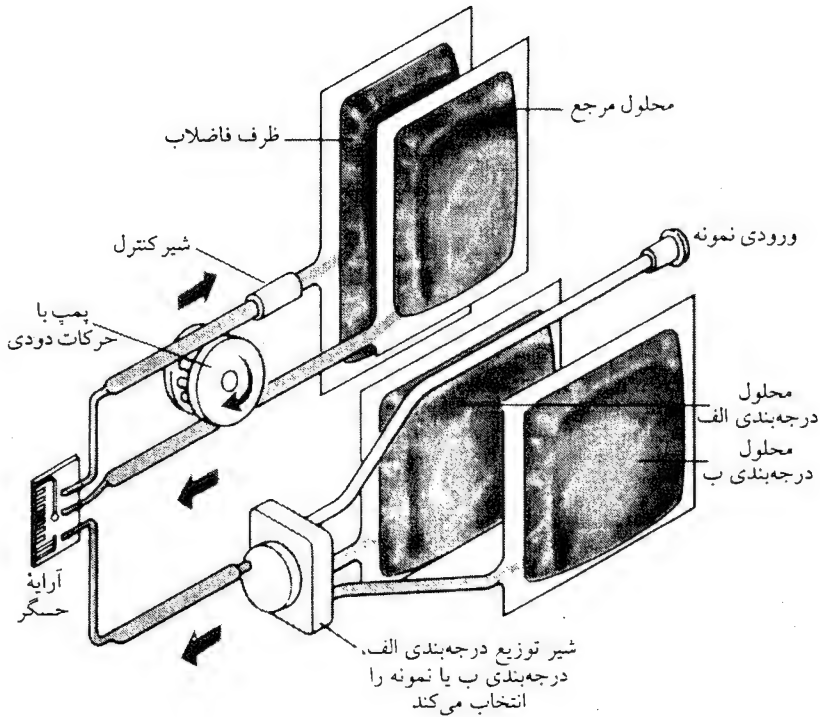
اکثر آنالیتها (pH و Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , pCO_2) با اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی و با استفاده از تکنولوژی الکتروود یون‌گزینی پایه‌غشایی تعیین می‌شوند؛ هماتوکریت با آشکارسازی رسانندگی الکترولیتی و pO_2 با حسگر حجم‌سنجی کلارک تعیین می‌شود [۱۰].

جزء سازنده مرکزی تجزیه‌گر خون، آرایه ظریف حسگر است که در شکل ۱۸-الف آمده است. حسگرهای منفرد در طول یک کانال جریان باریک قرار دارند که به ورودی نمونه / درجه‌بندی، یک ورودی نمونه مرجع برای ایجاد تماس جدید بین حسگرها و هر نمونه و یک محل خروجی فاضلاب متصل است. آرایه حسگر به درون یک فشنگ یک‌بار مصرف قرار داده می‌شود که اجزای درونی آن در شکل ۱۸-ب نشان داده شده است. علاوه بر آرایه حسگر، فشنگ حاوی اجزای زیر است: دو محلول استاندارد برای درجه‌بندی حسگرها؛ محلول مرجع؛ یک مخزن فاضلاب؛ یک شیر توزیع برای تعیین مسیر محلولها به حسگرها؛ و یک پمپ با حرکات دودی برای حرکت دادن محلولها.

دستگاه هنگامی درجه‌بندی می‌شود که شیر توزیع نشان داده شده در شکل ۱۸-ب، در یکی از دو موقعیت مربوط به دو محلول درجه‌بندی قرار داده شود. پمپ با حرکات دودی روشن می‌شود تا محلول مرجع جدید و سپس محلول درجه‌بندی را به درون محفظه حسگر بکشد. بعد از یک زمان تعادلی کوتاه، حسگرها از روی دستگاه خوانده و در حافظه یک میکروکامپیوتر ذخیره می‌شود. برای اندازه‌گیری روی نمونه‌های مریض، ۲۰۰ μL از کل خون به درون ورودی نمونه تزریق می‌شود، شیر توزیع در موقعیت خط نمونه قرار می‌گیرد، نمونه به درون محفظه حسگر کشیده شده و حسگرها مانند قبل

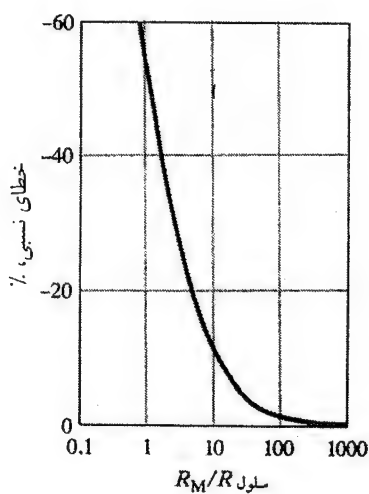


شکل ۱۸-الف. آرایه ظریف حسگر



شکل ۱۸- ب. فشنگ یک بار مصرف برای کنترل گاز خون

خوانده می شود. سپس نتایج تجزیه روی یک صفحه نرم برای بازیابی بعدی چاپ یا ذخیره می شود. تمام اعمال دستگاه تحت کنترل یک میکرو کامپیوتر است. زمان آزمایش از زمان تزریق نمونه ۹۲ ثانیه است. درجه بندی به طور خودکار روی هر دو محلول درجه بندی هر ساعت و درجه بندیهای محلول تک هر دو دقیقه انجام می شوند. محلولهای درجه بندی در کیسه های پلاستیکی شکننده گاز ناتراوا طوری مهر و موم می شوند که امکان آلودگی با گازهای جو وجود ندارد. سیصد تجزیه را می توان طی هفت روز با هر فشنگ انجام داد. صحت و دقت دستگاه روی کل نمونه های خون قابل مقایسه با دستگاههای پیشرفته در آزمایشگاههای بالینی است. این نکته نشان می دهد که چگونه تکنولوژی جدید الکترون یون گرین همراه با کنترل میکرو کامپیوتر فرایند اندازه گیری و گزارش داده ها می تواند برای فراهم کردن اندازه گیریهای اساسی غلظت آنالیتها در کل خون به کار رود. اندازه گیریها سریع، صحیح و دقیق اند و در کنار تخت بیمار در اختیار پزشک قرار می گیرند.



شکل ۱۷-۱۸. خطای نسبی در اندازه‌گیری پتانسیل سلول به صورت تابعی از نسبت مقاومت الکتریکی سنجه R_M به مقاومت سلول $R_{\text{سلول}}$

هماتوکریت عبارت است از نسبت حجم یافته‌های قرمز خون به حجم کل نمونه خون که به صورت درصد بیان می‌شود.

ولت‌سنجهای رقمی مستقیم‌خوان با مقاومت بالای متعددی با مقاومتهای درونی 10^{11} تا 10^{12} اهم در بازار موجود است. این سنجه‌ها را معمولاً pH سنج می‌نامند ولی بهتر است pH یون‌سنج یا یون‌سنج بنامند، زیرا این وسایل اغلب برای اندازه‌گیری غلظت سایر یونها نیز به کار می‌روند.

علامت خوانده‌شده روی سنجه رقمی یا آنالوگ است (در حالت دوم، عقربه گستره مقیاسی از ۰ تا ۱۴ pH را می‌پیماید). دقت برخی از سنجه‌ها حدود 0.01 تا 0.05 واحد pH است. به ندرت می‌توان pH را با چنین درجه‌ای از صحت اندازه‌گیری کرد. خطاهای $0.2 \pm$ تا $0.3 \pm$ واحد pH نوعی است.

۱۸. اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی مستقیم

اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی مستقیم روشی مناسب و سریع برای تعیین فعالیت تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونها در اختیار می‌گذارد. در اینجا، پتانسیل الکترود نشان‌دهنده در تماس با محلول آنالیت، با پتانسیلی مقایسه می‌شود که هنگام فروبردن الکترود در یک یا چند محلول آنالیت با غلظت معلوم ظاهر می‌شود. در صورتی که جواب الکترود برای آنالیت ویژه باشد، که اغلب چنین است، به هیچ مرحله جداسازی مقدماتی نیازی نیست. اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی مستقیم را همچنین می‌توان برای کارهایی که به ثبت پیوسته و خودکار داده‌های تجزیه‌ای نیاز دارند، به کار برد.

۱۸ و ۱- قرارداد علامت و معادلات برای پتانسیل سنجی مستقیم

قرارداد علامت برای پتانسیل سنجی با قرارداد تشریح شده در فصل ۱۵ برای پتانسیل الکتروود استاندارد مطابقت دارد. * در این قرارداد، الکتروود شناساگر همیشه به عنوان کاتد و الکتروود مرجع به عنوان آنود در نظر گرفته می شود. ** لذا برای اندازه گیریهای پتانسیل سنجی مستقیم، پتانسیل یک سلول را می توان برحسب پتانسیلهای به وجود آمده توسط الکتروود شناساگر، الکتروود مرجع و پتانسیل اتصال بیان کرد:

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (15-18)$$

در بخش ۱۸ د جواب انواع مختلف الکتروود های شناساگر به فعالیت آنالیتها را بررسی کرده ایم. برای کاتیون X^{n+} در 25°C ، جواب الکتروود شکل نرنستی کلی زیر را به خود می گیرد

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0.0592}{n} \text{pX} = L + \frac{0.0592}{n} \log a_X \quad (16-18)$$

که در آن L یک ثابت و a_X فعالیت کاتیون است. برای الکتروودهای شناساگر فلزی، L معمولاً پتانسیل الکتروود استاندارد است؛ برای الکتروودهای غشایی، L برابر مجموع چند ثابت، از جمله پتانسیل بی تقارن وابسته به زمان با بزرگی نامعلوم است. جایگزینی معادله ۱۸-۱۶ در معادله ۱۸-۱۵ و نوآوری، می دهد

$$\text{pX} = -\log a_X = - \frac{E_{\text{سلول}} - (E_j - E_{\text{ref}} + L)}{0.0592/n} \quad (17-18)$$

جملات ثابت در پرانتز را می توان ترکیب کرد و ثابت جدید K را به دست آورد

$$\text{pX} = -\log a_X = - \frac{E_{\text{سلول}} - K}{0.0592/n} = - \frac{n (E_{\text{سلول}} - K)}{0.0592} \quad (18-18)$$

برای آنیون A^{n-} ، علامت معادله ۱۸-۱۷ معکوس می شود:

$$\text{pA} = \frac{E_{\text{سلول}} - K}{0.0592/n} = \frac{n (E_{\text{سلول}} - K)}{0.0592} \quad (19-18)$$

* بر طبق بیتس، قرارداد تشریح شده در اینجا توسط گروههای استانداردکننده در امریکا و انگلستان و همچنین IUPAC تأیید شده است [۱۱].

** در واقع، قرارداد علامت برای پتانسیل الکتروودهای تشریح شده در بخش ۱۵ ج-۳ نیز الکتروود شناساگر را به عنوان کاتد با نوشتن نیم واکنشها همیشه به صورت کاهش در نظر می گیرد.

تمام روشهای پتانسیل سنجی مستقیم بر اساس معادله ۱۸-۱۸ یا ۱۹-۱۸ استوارند. تفاوت علامت در دو معادله، نتیجه‌ای با ارزش و مهم در روشی دارد که الکترودهای یون‌گزین به pH سنجها یا p- یون‌سنجها متصل می‌شوند. هنگامی که در معادله برای $E_{\text{سلول}}$ حل شوند، برای کاتیونها خواهیم داشت.

$$E_{\text{سلول}} = K - \frac{0.0592}{n} \text{pX} \quad (20-18)$$

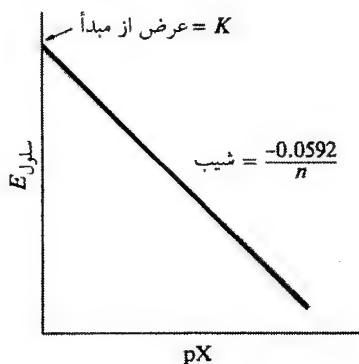
و برای آنیونها

$$E_{\text{سلول}} = K + \frac{0.0592}{n} \text{pA} \quad (21-18)$$

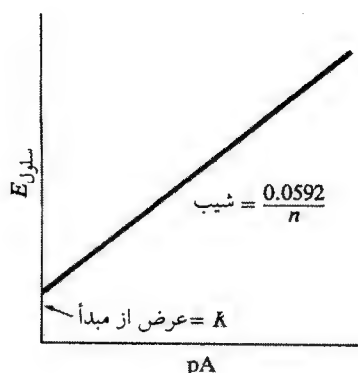
معادله ۱۸-۲۰ نشان می‌دهد که برای یک الکتروود یون‌گزین، افزایش در pX به کاهشی در $E_{\text{سلول}}$ منجر می‌شود (شکل ۱۸-۱۸). لذا، چنانچه یک ولت‌سنج با مقاومت بالا، طبق روش متداول به سلول وصل شود، یعنی الکتروود شناساگر به پایانه مثبت، اعداد قرائت‌شده با افزایش pX، کاهش می‌یابد. برای حل این مشکل، سازندگان دستگاه معمولاً اتصالات را معکوس می‌کنند به نحوی که الکترودهای حساس به کاتیون به پایانه منفی وسیله اندازه‌گیری ولتاژ متصل می‌شوند. لذا، اعداد قرائت‌شده روی سنج با افزایش pX افزایش می‌یابند. از طرف دیگر، الکترودهای آنیون‌گزین به پایانه مثبت سنج وصل می‌شوند و لذا افزایش در pA نیز به اعداد قرائت‌شده بزرگتری منجر می‌شود (شکل ۱۹-۱۸).

۱۸ و ۲. روش درجه‌بندی الکتروود

به طوری که از بحث خود در بخش ۱۸ د ملاحظه شد، ثابت K در معادلات ۱۸-۱۸ و ۱۹-۱۸ از



شکل ۱۸-۱۸. نمودار معادله ۲۰-۱۸ برای الکترودهای کاتیونی



شکل ۱۸-۱۹. نمودار معادله ۱۸-۲۱ برای الکترودهای آنیونی

چند ثابت تشکیل شده است که حداقل یکی از آنها، یعنی پتانسیل اتصال را نمی توان مستقیماً اندازه گرفت یا از داده های نظری محاسبه کرد. لذا، قبل از به کارگیری این معادلات برای تعیین pX یا pA ، K را باید به طور تجربی با محلول استاندارد از آنالیت ارزیابی کرد.

در روش درجه بندی الکترودهای K در معادله ۱۸-۱۸ و ۱۸-۱۹ با اندازه گیری $E_{\text{سلول}}$ برای یک یا چند محلول استاندارد با pX یا pA معلوم تعیین می شود. سپس فرض می شود که در اثر جایگزین کردن محلول استاندارد با محلول آنالیت، K تغییر نمی کند. درجه بندی معمولاً همزمان با تعیین pX یا pA برای مجهول انجام می شود. در صورتی که اندازه گیریها بیش از چند ساعت ادامه یابد، به علت تغییرات کُند در پتانسیل بی تقارن، به درجه بندی مجدد الکترودهای غشایی نیاز خواهد بود.

روش درجه بندی الکترودهای از امتیازات سادگی، سرعت و کاربردپذیری در کنترل پیوسته pX یا pA برخوردار است. مع ذلک، به علت عدم قطعیت در پتانسیلهای اتصال، صحت نسبتاً محدودی دارد.

خطای ذاتی در روش درجه بندی الکترودهای

عیب جدی روش درجه بندی الکترودهای ذاتی است که از فرض اینکه K در معادلات ۱۸-۱۸ و ۱۸-۱۹ بعد از درجه بندی ثابت می ماند، ناشی می شود. از آنجا که ترکیب الکترولیت مجهول تقریباً همیشه با ترکیب محلول به کار رفته برای درجه بندی متفاوت است، لذا این فرض به ندرت می تواند صحیح باشد، در نتیجه، عبارت پتانسیل اتصال حاوی K ، حتی اگر پل نمکی به کار رود، کمی تغییر می کند. این خط اغلب در حدود 1 mV یا بیشتر است. متأسفانه به علت ماهیت رابطه پتانسیل / فعالیت، چنین عدم قطعیتی، اثر تقویت شده ای روی صحت ذاتی تجزیه دارد.

خطای نسبی در غلظت آنالیت را می توان از معادله زیر ارزیابی کرد [۱۲]:

$$\text{درصد خطای نسبی} = \frac{\Delta a_1}{a_1} \times 100\% = 3.89 \times 10^3 n \Delta K\% \approx 4000 n \Delta K\%$$

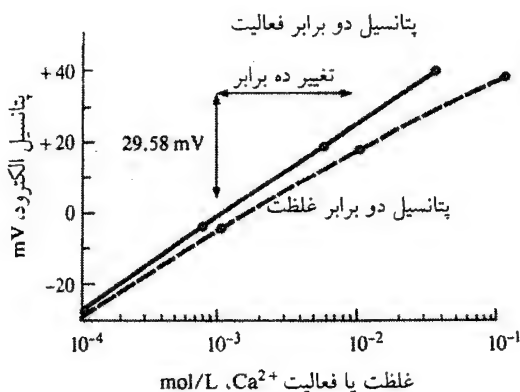
کمیت $\Delta a_1/a_1$ خطای نسبی در a_1 مربوط به عدم قطعیت ΔK در K است. مثلاً اگر ΔK برابر $0.01V \pm$ باشد، یک خطای نسبی در فعالیت حدود $\pm 4n\%$ را می توان انتظار داشت. شایان توجه است که این خطا مشخصه تمام اندازه گیرهای شامل سلولهایی است که حاوی یک پل نمکی هستند و این خطا را نمی توان حتی با دقیقترین اندازه گیرهای پتانسیل سلولها یا با حساسترین و دقیقترین وسایل اندازه گیری حذف کرد.

فعالیت در برابر غلظت

جواب الکتروود به جای غلظت آنالیت، به فعالیت آن وابسته است. مع ذالک معمولاً غلظت موردنظر است و تعیین این کمیت از اندازه گیری پتانسیل سنجی به داده های ضریب فعالیت نیاز دارد. از آنجا که قدرت یونی محلول معلوم نیست یا به حدی بزرگ است که نمی توان از معادله دبای-هوکل استفاده کرد، لذا ضریب فعالیت به ندرت در دسترس قرار دارند.

تفاوت بین فعالیت و غلظت در شکل ۱۸-۲۰ نشان داده شده است که در آن جواب الکتروود یون الکتروود یون کلسیم در برابر تابع لگاریتمی غلظت کلسیم کلرید رسم شده است. عدم خطی بودن مربوط به افزایش در قدرت یونی و در نتیجه کاهش در فعالیت یون کلسیم با افزایش غلظت الکتروولیت است. منحنی بالایی هنگامی به دست می آید که غلظتها به فعالیتها تبدیل شوند. شیب نظری این خط $0.0296 = 29.6/2$ است.

ضرایب فعالیت برای گونه های تکبار در مقایسه با ضرایب فعالیت گونه های چندبار به



شکل ۱۸-۲۰. جواب الکتروود مایع غشایی به تغییرات در غلظت و فعالیت یون کلسیم

مراتب کمتر تحت تأثیر تغییرات قدرت یونی قرار می‌گیرند. لذا، اثر نشان داده‌شده در شکل ۱۸-۲۰ برای الکترودهایی که به H^+ ، Na^+ و سایر یونهای تک‌والانسی جواب می‌دهند کمتر مشهود است.

در اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی pH، pH بافر استاندارد به کار رفته برای درجه‌بندی معمولاً مبتنی بر فعالیت یونهای هیدروژن است. لذا، نتایج نیز روی مقیاس فعالیت هستند. در صورتی که نمونه مجهول قدرت یونی بالایی داشته باشد، غلظت یون هیدروژن تفاوت قابل ملاحظه‌ای با فعالیت اندازه‌گیری شده خواهد داشت.

بسیاری از واکنشهای شیمیایی مهم از نظر فیزیولوژیکی، به جای غلظت به فعالیت یونهای فلزی بستگی دارند.

یک روش آشکار برای تبدیل اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی از فعالیت به غلظت، استفاده از منحنی درجه‌بندی تجربی است که در منحنی پایینی شکل ۱۸-۲۰ نشان داده شده است. برای اینکه این روش موفقیت‌آمیز باشد، لازم است که قدرت یونی استانداردها اساساً با قدرت یونی محلول آنالیت یکسان شود. یکسان کردن قدرت یونی استانداردها با قدرت یونی نمونه‌ها، به‌ویژه برای نمونه‌هایی که از نظر شیمیایی پیچیده‌اند، مشکل است.

در مواردی که غلظت الکترولیتها خیلی زیاد نباشد، اغلب مفید است که مقدار اضافی اندازه‌گیری شده خیلی زیادی از یک الکترولیت بی‌اثر هم به نمونه‌ها و هم به استانداردهای درجه‌بندی بیفزاییم. تحت این شرایط، اثر الکترولیت نمونه اضافه شده ناچیز می‌شود و منحنی درجه‌بندی تجربی، نتایج را برحسب غلظت به دست می‌دهد. مثلاً، این روش برای تعیین پتانسیل سنجی یون فلوئورید در آب آشامیدنی به کار رفته است. در اینجا، هم نمونه‌ها و هم استانداردها را با محلولی که حاوی سدیم کلرید و یک بافر استات و یک بافر سیترات است، رقیق می‌کنند؛ رقیق‌کننده به اندازه کافی غلیظ است به نحوی که نمونه‌ها و استانداردها به طور محسوسی از لحاظ قدرت یونی با یکدیگر تفاوتی ندارند. این روش وسیله‌ای سریع برای اندازه‌گیری غلظت فلوئورید در گستره قسمت در میلیون با صحتی حدود ۵٪ نسبی در اختیار می‌گذارد.

TISAB^۱ (بافر تنظیم‌کننده کل قدرت یونی) برای کنترل قدرت یونی و pH نمونه‌ها در اندازه‌گیریهای الکتروود یون‌گزین به کار می‌رود.

۱۸ و ۳. روش افزایش استاندارد

روش افزایش استاندارد شامل تعیین پتانسیل سیستم الکتروود قبل و بعد از افزایش حجم معلومی از یک استاندارد به حجم معلومی از محلول آنالیت است. اغلب مقداری اضافی از یک الکتروود در آغاز به محلول آنالیت اضافه می‌شود تا از جابه‌جایی عمده در قدرت یونی که ممکن است با افزایش استاندارد همراه باشد، جلوگیری کند. مانند همیشه، لازم است فرض شود که پتانسیل اتصال طی دو اندازه‌گیری ثابت می‌ماند.

مثال ۱۸-۱

یک سلول متشکل از یک الکتروود کالومل سیرشده و یک الکتروود یون روی هنگامی که در ۵۰۰ mL نمونه فرو رفت، پتانسیلی برابر ۰.۴۷۰۶ V- نشان داد. افزایش ۵۰۰ mL از محلول استاندارد سرب ۰.۰۲۰۰ M باعث شد تا پتانسیل به ۰.۴۴۹۰ V- جابه‌جا شود. غلظت مولار سرب در نمونه را محاسبه کنید. فرض می‌کنیم که فعالیت Pb^{2+} تقریباً برابر $[Pb^{2+}]$ است و معادله ۱۸-۱ را به کار می‌بریم، لذا،

$$pPb = -\log [Pb^{2+}] = - \frac{E'_{\text{سلول}} - K}{0.0592/2}$$

که در آن $E'_{\text{سلول}}$ پتانسیل اندازه‌گیری شده آغازی (۰.۴۷۰۶ V-) است. بعد از اینکه محلول استاندارد اضافه شد، پتانسیل $E''_{\text{سلول}}$ (۰.۴۴۹۰ V-) می‌شود، و

$$-\log \frac{0.0005 \times [Pb^{2+}] + 0.0005 \times 0.0200}{0.0005 + 0.0005} = - \frac{E''_{\text{سلول}} - K}{0.0592/2}$$

$$-\log (0.9091 [Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}) = - \frac{E''_{\text{سلول}} - K}{0.0592/2}$$

کسر این معادله از معادله اول می‌دهد

$$\frac{[Pb^{2+}]}{-\log 0.9091 [Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} = \frac{2(E'_{\text{سلول}} - E''_{\text{سلول}})}{0.0592}$$

$$= \frac{2[-0.4490 - (-0.4706)]}{0.0592} = 0.7297$$

$$\frac{[Pb^{2+}]}{0.9091 [Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-3}} = \text{antilog}(-0.7297) = 0.1863$$

$$[Pb^{2+}] = 4.08 \times 10^{-4} M$$

۱۸ و - ۴. اندازه گیری پتانسیل سنجی pH با الکترود شیشه‌ای [۱۳]

الکترود شیشه‌ای مسلماً مهمترین الکترود شناساگر برای یون هیدروژن است.^۱ کاربرد آن آسان است و تحت تأثیر تعداد کمی از مزاحمهای مؤثر بر سایر الکترودهای حساس به pH قرار می‌گیرد.

سیستم الکترودی شیشه / کالومل از چند جهت وسیله فوق‌العاده‌ای برای اندازه‌گیری pH در شرایط مختلف است. این الکترود را می‌توان بدون مزاحمت در محلولهای محتوی اکسندهای قوی، کاهنده‌های قوی، پروتئینها و گازها به کار برد؛ pH سیالات گرانرو یا حتی نیم‌جامد را می‌توان اندازه گرفت. الکترودهایی برای کارهای خاص نیز در دسترس است. در بین این الکترودهای خاص می‌توان از انواع ذیل نام برد: الکترودهای کوچکی که برای اندازه‌گیری pH در یک قطره محلول (یا کمتر) در حفره دندان، یا در عرق روی پوست به کار برده می‌شوند؛ میکروالکترودهایی که اندازه‌گیری pH در درون یک سلول زنده را میسر می‌سازند؛ الکترودهای مقاومی برای وارد کردن در جریان یک مایع جاری که کنترل پیوسته pH را ممکن می‌سازند؛ و الکترودهای کوچکی که برای اندازه‌گیری قدرت اسیدی محتوای معده می‌توانند بلعیده شوند (الکترود کالومل را در دهان نگه می‌دارند).

خطاهایی که بر اندازه‌گیری pH یا الکترود شیشه‌ای مؤثرند

حضور pH سنج در همه جا و کاربردپذیری عمومی الکترود شیشه‌ای ممکن است این تصور را به شیمیدان بدهد که هر اندازه‌گیری به دست آمده با چنین دستگاهی مسلماً صحیح است. از آنجا که محدودیتهای مشخصی در مورد این سیستم الکترودی وجود دارد، لذا باید در برابر چنین احساس اطمینان غلطی کاملاً محتاط بود. بعضی از این محدودیتها که در بخشهای گذشته بحث شدند شامل موارد زیرند:

- ۱- خطای قلیایی. الکترود شیشه‌ای معمولی در مقادیر pH بزرگتر از ۹، نسبت به یونهای فلزات قلیایی قدری حساس می‌شود و در نتیجه pH پاینتری به دست می‌دهد.
- ۲- خطای اسیدی. در pH کمتر از ۵٫۰، مقادیر به دست آمده با الکترود شیشه‌ای قدری بالاست.

۱. نوع جدیدی از الکترود pH حالت جامد اخیراً به بازار عرضه شده است. این الکترود یک ترانزیستور اثر میدان حساس به یون است که پتانسیل خروجی آن با رابطه‌ای مشابه معادله ۱۸-۱۱ تشریح می‌شود. مزیت این نوع الکترود در مقایسه با الکترود شیشه‌ای، اندازه کوچک، مقاوم بودن، جواب سریع و امپدانس خروجی پایین آن است. برای توصیف این نوع الکترودهای ترانزیستوری مرجع ۱۴ را ببینید.

۳- آب‌زدایی. آب‌زدایی ممکن است باعث عملکرد نامنظم الکتروود شود.

۴- خطاهای در محلولهای با قدرت یونی پایین. مشاهده شده است که چنانچه pH نمونه‌های با قدرت یونی پایین، مانند آب دریاچه یا رودخانه با سیستم الکتروودی شیشه / کالومل اندازه‌گیری شود، خطاهای قابل توجهی (به بزرگی ۱ تا ۲ واحد pH) ممکن است حاصل شود [۱۵]. نشان داده شده است که منبع عمده چنین خطایی پتانسیلهای اتصال ناتکرارپذیری است که ظاهراً از گرفتگی جزئی توبی یا صفحه متخلخل ناشی می‌شوند که برای محدود کردن جریان مایع از پل نمکی به درون محلول آنالیت به کار می‌رود. برای رفع این مشکل، اتصالات نفوذ آزاد (FDJ)^۱ از انواع مختلف طراحی شده است و یکی به طور تجارتي تولید می‌شود.

در اندازه‌گیری pH محلولهای بافری نشده تقریباً خنثی، مانند نمونه‌هایی از دریاچه یا رودخانه، باید دقت لازم به عمل آید.

۵- تغییر در پتانسیل اتصال. یک منبع اولیه عدم قطعیت که برای آن نمی‌توان تصحیحی اعمال کرد، تغییر در پتانسیل اتصال حاصل از تفاوتی در ترکیب محلول استاندارد و محلول مجهول است.

۶- خطادر pH در بافر استاندارد. هر عدم دقتی در تهیه بافر به کار برده شده برای درجه‌بندی یا تغییراتی در ترکیب آن طی نگهداری، باعث خطایی در اندازه‌گیریهای بعدی pH می‌شود. یکی از دلایل متداول فاسد شدن این محلولها، تأثیر باکتریها بر اجزای سازنده آلی بافرهاست.

تعریف عملیاتی pH

کاربردپذیری pH به عنوان معیاری از قدرت اسیدی و بازی محیطهای آبی، موجود بودن گسترده الکترودهای شیشه‌ای تجارتي و افزایش نسبتاً جدید pH سنجهای حالت جامد ارزان باعث شده است که اندازه‌گیری پتانسیل سنجی pH شاید به صورت متداولترین تکنیک در تمام رشته‌های علوم درآید. لذا، بی‌نیاز نیست که pH به طریقی تعریف شود که در زمانهای مختلف و در آزمایشگاههای متفاوت در سراسر جهان به سهولت تکرارپذیر باشد. برای پیروی از این شرایط، لازم است pH به صورت عملیاتی، یعنی به طریقی که اندازه‌گیری انجام می‌گیرد، تعریف شود. تنها در این صورت است که pH اندازه‌گیری شده توسط یک آزمایشگر برابر pH اندازه‌گیری شده توسط دیگری خواهد بود.

شاید متداولترین تکنیک دستگاهی تجزیه‌ای اندازه‌گیری pH باشد.

طبق تعریف، pH چیزی است که با یک الکترود شیشه‌ای و یک pH سنج اندازه‌گیری می‌کنید. این تقریباً با تعریف نظری $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ یکی است.

تعریف عملیاتی یک کمیت، کمیت را برحسب اینکه چگونه آن کمیت اندازه‌گیری می‌شود، تعریف می‌کند.

تعریف عملیاتی pH توسط مؤسسه ملی استانداردها و تکنولوژی (NIST) و توسط IUPAC پیشنهاد شده است. این تعریف براساس درجه‌بندی مستقیم pH سنج با بافرهای استاندارد به‌دقت تعیین‌شده و سپس پتانسیل سنجی pH محلولهای مجهول استوار است. مثلاً، سیستم شیشه / کالومل در شکل ۱۸-۹ را در نظر بگیرید. هنگامی که این الکترودها در بافر استاندارد فرو روند، با اعمال معادله ۱۸-۱۸، می‌توان نوشت

$$\text{pH}_S = - \frac{E_S - K}{0.0592}$$

که در آن E_S پتانسیل سلول هنگام قرارگرفتن الکترود در بافر است. به همین نحو، چنانچه پتانسیل سلول هنگام فرورفتن الکترود در یک محلول با pH مجهول E_U نشان داده شود، خواهیم داشت

$$\text{pH}_U = - \frac{E_U - K}{0.0592}$$

از تفریق معادله اول از معادله دوم و حل برای pH_U ، خواهیم داشت

$$\text{pH}_U = \text{pH}_S - \frac{(E_U - E_S)}{0.0592} \quad (18-22)$$

معادله ۱۸-۲۲ در سراسر جهان به عنوان تعریف عملیاتی pH پذیرفته شده است. پژوهشگران در NIST و جاهای دیگر، سلولهای بدون اتصال مایعی را برای مطالعه بافرهای استاندارد اولیه به طور گسترده‌ای به کار برده‌اند. برخی از خواص این بافرها به طور مفصل بحث و نشان داده شده است [۱۶]. برای کاربرد عمومی، بافرها را می‌توان از واکنشگرهای آزمایشگاهی نسبتاً ارزان تهیه کرد. برای کار دقیق، بافرهای تأییدشده را می‌توان از NIST خریداری کرد.

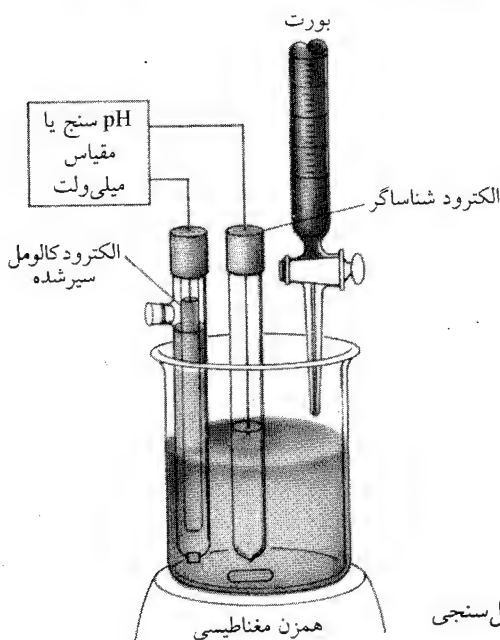
۱۸. تیتراسیونهای پتانسیل سنجی

تیتراسیون پتانسیل سنجی شامل اندازه‌گیری پتانسیل یک الکترود شناساگر مناسب به عنوان تابعی از حجم تیترا است. اطلاعات به دست آمده توسط تیتراسیون پتانسیل سنجی با اطلاعات حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم یکی نیست. مثلاً، اندازه‌گیری مستقیم محلولهای $0.001 M$ هیدروکلریک اسید و استیک اسید، غلظتهای یون هیدروژن کاملاً متفاوتی به دست می‌دهد، زیرا استیک اسید فقط به طور جزئی تفکیک می‌شود. در مقابل، تیتراسیون پتانسیل سنجی حجمهای یکسانی از دو اسید، به مقدار یکسانی از باز استاندارد نیاز خواهد داشت، زیرا هر دو جسم حل شده تعداد پروتونهای تیتراپذیر مساوی دارند.

تیتراسیونهای پتانسیل سنجی داده‌هایی در اختیار می‌گذارند که در مقایسه با داده‌های حاصل از به کارگیری شناساگرهای شیمیایی مطمئن‌ترند و به‌ویژه با محلولهای رنگی و کدر و برای آشکارسازی حضور گونه‌های غیر قابل انتظار مفیدند. این تیتراسیونها به آسانی خودکار می‌شوند. از طرف دیگر، عیب تیتراسیونهای پتانسیل سنجی دستی در مقایسه با تیتراسیونهای شامل شناساگرها این است که به زمان بیشتری نیاز دارند.

تیتراکننده‌های خودکار برای انجام تیتراسیونهای پتانسیل سنجی توسط چندسازنده دستگاه ارائه می‌شوند. تصویر صفحه رنگی شماره ۱۸ مثالی از یک تیتراکننده خودکار نوعی را به نمایش می‌گذارد.

شکل ۱۸-۲۱ یک دستگاه نوعی برای انجام یک تیتراسیون پتانسیل سنجی دستی را نشان

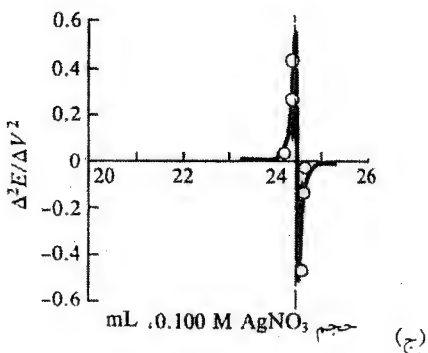
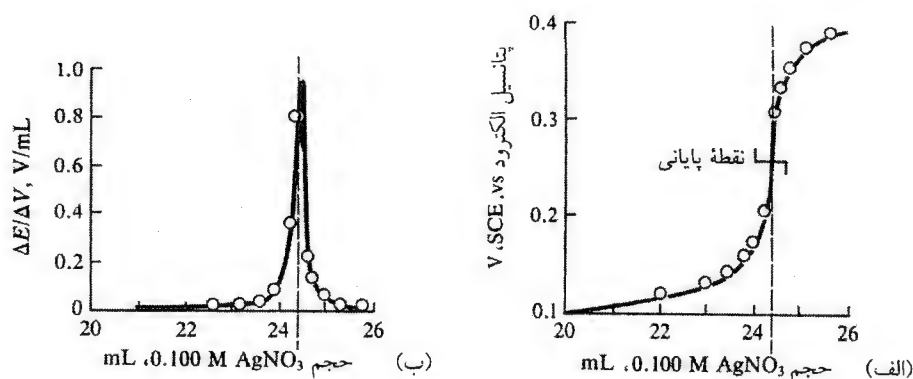


شکل ۱۸-۲۱. دستگاه برای تیتراسیون پتانسیل سنجی

می‌دهد. استفاده از آن شامل اندازه‌گیری و ثبت پتانسیل سلول (برحسب واحد میلی‌ولت یا pH، برحسب مورد) بعد از هر افزایش واکنشگر است. در آغاز تیتراسیون، تیتران با حجمهای بزرگی افزوده می‌شود و با نزدیک شدن به نقطه پایانی (که با تغییرات بزرگی در جواب به ازای واحد حجم نشان داده می‌شود) حجمهای تیتران کوچکتر و کوچکتر می‌گردد.

۱۸-۱. آشکارسازی نقطه پایانی

روشهای مختلفی را می‌توان برای تعیین نقطه پایانی یک تیتراسیون پتانسیل سنجی به کار برد. آسانترین آنها شامل رسم مستقیم پتانسیل در برابر حجم واکنشگر است که در شکل ۱۸-۲۲ الف نشان داده شده است؛ نقطه میانی در قسمت جهش تند منحنی با چشم برآورد شده و به عنوان نقطه پایانی انتخاب می‌شود. راه دیگر برای آشکارسازی نقطه پایانی این است که تغییر در پتانسیل به ازای واحد حجم تیتران (یعنی $\Delta E / \Delta V$) به صورت تابعی از حجم متوسط V رسم شود. به طوری که در شکل ۱۸-۲۲ ب نشان داده شده است، یک منحنی با یک ماکسیمم در نقطه پایانی به دست می‌آید.



شکل ۱۸-۲۲. تیتراسیون ۲۴۳ میلی‌مول یون کلرید با نقره‌نیتрат $1.0 \times 10^{-3} M$: (الف) منحنی تیتراسیون؛ (ب) منحنی مشتق اول؛ (ج) منحنی مشتق دوم

شکل ۱۸-۲۲ ج نشان می دهد که مشتق دوم داده های تیتراسیون در نقطه پایانی تغییر علامت می دهد. این تغییر به عنوان علامت تجزیه ای در اغلب تیتراژهای خودکار انتخاب می شود.

۱۸ ج. سؤالات و مسائل

توجه: در مواردی که فرمول کامل گونه ای داده شده است، داده های عددی غلظت های تجزیه ای مولار هستند. غلظت های تعادلی مولار برای گونه های یونی داده شده است. مگر اینکه به صورت دیگری گفته شود، در محاسبات خود از آثار پتانسیل های اتصال مایعی صرف نظر کنید.

۱۸-۱. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف یا تشریح کنید.

* (الف) الکترو د شتاساگر

(ب) الکترو د مرجع

* (ج) الکترو د نوع اول

(د) الکترو د نوع دوم

۱۸-۲. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف یا تشریح کنید.

* (الف) پتانسیل اتصال مایعی

(ب) پتانسیل مرزی

(ج) پتانسیل بی تقارن

* ۱۸-۳. توضیح دهید که چگونه یک الکترو د جیوه می تواند به صورت یکی از موارد زیر عمل کند.

(الف) الکترو د نوع اول برای $Hg(II)$

(ب) الکترو د نوع دوم برای EDTA

۱۸-۴. منظور از رفتار نرنستی در الکترو د غشایی چیست؟

* ۱۸-۵. منبع وابسته به pH در یک الکترو د شیشه غشایی را شرح دهید.

۱۸-۶. چرا لازم است که شیشه در غشای یک الکترو د حساس به pH به طور قابل ملاحظه ای نمگیر باشد؟

* ۱۸-۷. چهار منبع عدم قطعیت در اندازه گیری pH با الکترو د شیشه ای را ذکر کنید.

۱۸-۸. چه عامل تجربی محدودیتی در تعداد ارقام بامعنی در جواب یک الکترو د غشایی به وجود می آورد؟

* ۱۸-۹. خطای قلیایی در اندازه گیری pH را شرح دهید. در چه شرایطی این خطا قابل

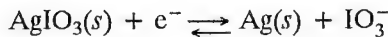
توجه است؟ چگونه داده‌های pH تحت تأثیر خطای قلیایی قرار می‌گیرد؟

۱۰-۱۸. چگونه یک ردیاب گاز حس‌کن با سایر الکترودهای غشایی تفاوت دارد؟

* ۱۱-۱۸. چگونه اطلاعات به دست آمده با اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم با داده‌های

حاصل از یک تیتراسیون پتانسیل سنجی اسید / باز تفاوت دارد؟

* ۱۲-۱۸. (الف) E° را برای فرایند زیر محاسبه کنید.



(ب) با استفاده از نمادگذاری مختصرنویسی، یک سلول متشکل از یک الکتروود کالومل به عنوان آنود و یک کاتد نقره‌ای را که بتواند برای اندازه‌گیری pIO_3 به کار رود، تشریح کنید.

(ج) معادله‌ای به دست آورید که پتانسیل سلول در (ب) را به pIO_3 مرتبط سازد.

(د) اگر پتانسیل سلول در (ب) برابر 0.294 V باشد، pIO_3 را محاسبه کنید.

* ۱۳-۱۸. (الف) E° فرایند زیر را محاسبه کنید



(ب) با استفاده از نمادگذاری مختصرنویسی، سلول متشکل از یک الکتروود کالومل سیرشده به عنوان آنود و یک کاتد سربی را که بتواند برای اندازه‌گیری pI به کار رود، تشریح کنید.

(ج) معادله‌ای به دست آورید که پتانسیل این سلول را به pI مرتبط سازد.

(د) اگر پتانسیل این سلول 0.348 V باشد، pI را محاسبه کنید.

۱۴-۱۸. با استفاده از نمادگذاری مختصرنویسی، یک سلول متشکل از یک الکتروود کالومل سیرشده به عنوان کاتد و یک کاتد نقره‌ای را برای اندازه‌گیری مواد زیر تشریح کنید.



* ۱۵-۱۸. معادله‌ای به دست آورید که p آنیون را برای هر یک از سلولهای در مسئله ۱۴-۱۸،

به سلول E مرتبط سازد (برای Ag_2SO_3 ، $K_{\text{sp}} = 1.5 \times 10^{-14}$ ؛ برای Ag_3PO_4 ،

$$K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-20}).$$

۱۶-۱۸. محاسبات زیر را انجام دهید:

* (الف) pSCN را در صورتی که پتانسیل سلول در ۱۴-۱۸ (الف) برابر 0.22 V باشد.

(ب) pI را در صورتی که پتانسیل سلول در ۱۴-۱۸ (ب) برابر 0.211 mV باشد.

* (ج) pSO_3 را در صورتی که سلول در ۱۴-۱۸ (ج) برابر 0.30 mV باشد.

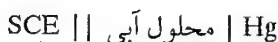
(د) $p\text{PO}_4$ را در صورتی که پتانسیل سلول در ۱۸-۱۴ (د) برابر ۰.۲۴۴V باشد.

* ۱۷-۱۸. سلول

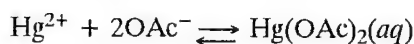
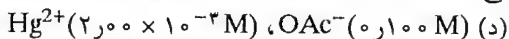
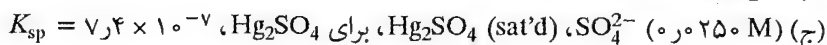
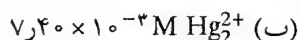


برای تعیین $p\text{CrO}_4$ به کار رفت. چنانچه پتانسیل سلول ۰.۴۰۲V باشد، $p\text{CrO}_4$ را محاسبه کنید.

۱۸-۱۸. پتانسیل سلول

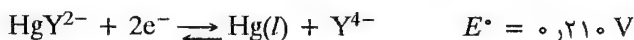


را در صورتی که محلول آبی به صورت زیر باشد، محاسبه کنید:



$$K_f = ۲.۷ \times ۱۰^8$$

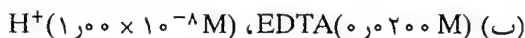
* ۱۸-۱۹. پتانسیل استاندارد برای کاهش کمپلکس $\text{Hg}(\text{II})\text{EDTA}$ به صورت زیر است،



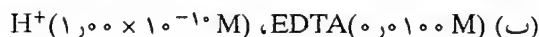
پتانسیل سلول زیر را محاسبه کنید



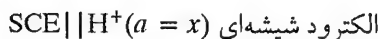
هنگامی که Z به صورت زیر باشد



۱۸-۲۰. پتانسیل سلول تشریح شده در ۱۸-۱۹ را در مواردی که Z به صورت زیر باشد، محاسبه کنید



* ۱۸-۲۱. پتانسیل سلول زیر



هنگامی که محلول در محفظه دست راست، یک بافر با $\text{pH} = ۴.۰۰۶$ باشد،

۰۹۴۷ V است. هنگامی که بافر با محلولهای مجهول جایگزین شود، پتانسیلهای زیر به دست می آید: (الف) ۰۳۰۱۱ V - و (ب) ۰۱۶۳۷ V + pH و فعالیت یون هیدروژن هر مجهول را محاسبه کنید. (ج) با فرض عدم قطعیتی برابر ± 0.02 V در پتانسیل اتصال، در چه گستره‌ای از فعالیت یون هیدروژن مقدار واقعی قرار خواهد گرفت؟

۲۲-۱۸. پتانسیل سلول

الکتروود غشایی برای $Mg^{2+} | MgA_2(a_{Mg^{2+}} = 9.62 \times 10^{-3}) | SCE$ برابر 0.367 V است.

(الف) چنانچه محلول با فعالیت منیزیم معلوم با محلول مجهولی جایگزین شود، پتانسیل 0.544 V + می شود. pMg این محلول مجهول چیست؟
(ب) با فرض عدم قطعیتی برابر ± 0.02 V در پتانسیل اتصال، مقدار واقعی در چه گستره‌ای از فعالیت Mg^{2+} قرار می گیرد؟

* ۲۳-۱۸. پتانسیل سلول

$SCE || CdA_2(sat'd), A^-(0.0250 M) | Cd$

برابر 0.721 V - است. با صرف نظر کردن از پتانسیل اتصال، حاصل ضرب انحلال پذیری CdA_2 را محاسبه کنید.

۲۴-۱۸. پتانسیل سلول

$SCE || HA(0.0250 M), NaA(0.0180 M) | H_2(1.00 atm), Pt$

۰۷۹۷ V - است. با صرف نظر کردن از پتانسیل اتصال، ثابت تفکیک HA را محاسبه کنید.

* ۲۵-۱۸. نمونه 3798 گرمی از یک اسید آلی خالص در آب حل و به روش پتانسیل سنجی تیترو شد. رسم داده‌ها یک نقطه پایانی تک بعد از افزایش 27.22 mL از $NaOH$ ، 0.025 M نشان داد. جرم مولکولی اسید را محاسبه کنید.

۲۶-۱۸. چگونه می‌توانید از داده‌های به دست آمده در مسئله ۱۸-۲۵ برای ارزیابی K_{HA} اسید نامعلوم استفاده کنید؟

۲۷-۱۸. حجم 40.00 میلی لیتری از HNO_2 ، 0.0500 M تا 75.00 mL رقیق با Ce^{4+} ، 0.0800 M تیترو شد. pH محلول طی تیتراسیون در 100 باقی ماند؛ پتانسیل فرمال سیستم سریم 144 V است.

* (الف) پتانسیل الکتروود شناساگر را بعد از افزایش 5.00 ، 10.00 ، 15.00 ، 25.00 ،

۴۰۰۰، ۴۹۰۰۰، ۵۰۰۰۰، ۵۱۰۰۰ و ۶۰۰۰۰ mL از سریم (IV) محاسبه کنید.

(ب) منحنی تیتراسیون این داده‌ها را رسم کنید.

۱۸-۲۸. پتانسیل کاتد نقره را در برابر الکتروود کالومل سیرشده بعد از افزایش ۵۰۰، ۱۵۰۰،

۲۵۰۰، ۳۰۰۰، ۳۵۰۰، ۳۹۰۰۰، ۴۰۰۰۰، ۴۱۰۰۰، ۴۵۰۰۰ و ۵۰۰۰۰ mL از

AgNO_3 ، 10^{-4} M به ۵۰۰۰ mL از KSeCN ، 8×10^{-4} M محاسبه کنید.

منحنی تیتراسیون این داده‌ها را رسم کنید (K_{sp} برای AgSeCN برابر است با

$$10^{-16} \times 4.2).$$

مراجع

1. E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. New York: Wiley, 1984.
2. *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, H. Freiser, Ed. New York: Plenum Press, 1978; J. Vesely, D. Weiss, and K. Stulik, *Analysis with Ion-Selective Electrodes*. New York: Wiley, 1979; J. Koryta, *Ions. Electrodes, and Membranes*, 2nd ed. New York: Wiley, 1991.
3. The first practical glass electrode of Haber and Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.*, **1909**, 65, 385.
4. G. A. Perley, *Anal. Chem.*, **1949**, 21, 395.
5. R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., p. 365. New York: Wiley, 1973.
6. M. S. Frant and J. W. Ross Jr., *Science*, **1970**, 167, 987.
7. J. L. Walker, *Anal. Chem.*, **1971**, 43(3) N, 91A.
8. *Orion Guide to Ion Analysis*. Bostin, MA: Orion Research, 1992.
9. M. E. Meyerhoff. *Clin. Chem.*, **1990**, 36(8), 1567.
10. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., pp. 487-488. Philadelphia; Saunders College Publishing, 1992.
11. R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part 1, Vol. 1, pp. 831-832. New York: Wiley, 1978.
12. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., p. 426. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.
13. R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed. New York: Wiley, 1973.

14. T. Matsuo and M. Esashi, *Sensors and Actuators*, **1981**, *1*, 77-97.
15. W. Davison and C. Woof, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 2567; T. R. Harbinson and W. Davison, *Anal. Chem.*, **1987**, *59*, 2450; A. Kopelove, S. Franklin, and G. M. Miller, *Amer. Lab.*, **1989**(6), 40.
16. R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., Chapter 4. New York: Wiley, 1973.

روشهای الکتروووزنی و کولن سنجی

در این فصل دو روش الکتروآنالیتیکی مربوط به هم، یعنی الکتروووزنی و کولن سنجی را شرح می دهیم. هر روش مبتنی بر برقکافت است که تا اطمینان کامل از اکسایش یا کاهش آنالیت به یک محصول تک با ترکیب معلوم برای مدت زمان کافی ادامه می یابد. در روشهای الکتروووزنی، محصول برقکافت به صورت رسوب روی یکی از الکترودها (الکتروود کار) توزین می شود. در روشهای کولن سنجی، مقدار الکتریسیته مورد نیاز برای کامل شدن برقکافت اندازه گیری می شود [۱].

الکتروووزنی و کولن سنجی حساسیت مناسبی دارند و در زمره دقیقترین و صحیحترین روشهایی هستند که در دسترس شیمیدانهاست. این روشها مانند روشهای وزن سنجی به درجه بندی مقدماتی در برابر استانداردها نیازی ندارند، زیرا رابطه عملی بین کمیت اندازه گیری شده و غلظت آنالیت می تواند از داده های نظری و جرم اتمی به دست آید.

الکتروووزنی و کولن سنجی اغلب یک خطای نسبی حدود چند قسمت در هزار دارند.

۱۹ الف. تأثیر جریان بر پتانسیل سلول

الکتروووزنی و کولن سنجی با پتانسیل سنجی از این نظر تفاوت دارند که در آنها طی فرایند تجزیه به جریان قابل توجهی نیاز است. در مقابل، اندازه گیریهای پتانسیل سنجی تحت شرایط اساساً جریان صفر انجام می شوند. هنگامی که جریانی در سلول الکتروشیمیایی وجود دارد، پتانسیل سلول دیگر به سادگی اختلاف بین پتانسیل الکتروود کاتد و آند نیست (پتانسیل ترمودینامیکی). دو پدیده دیگر، افت IR و قطبش، به اعمال پتانسیلهایی بزرگتر از پتانسیل ترمودینامیکی برای

عمل یک سلول الکترولیتی نیاز دارند و به ظاهر شدن پتانسیلهایی کوچکتر از پتانسیل نظری در یک سلول گالوانی منجر می‌شوند، قبل از ادامه بیشتر، باید این پدیده‌ها را به تفصیل بررسی کنیم.

۱۹ الف - ۱. پتانسیل اهمی؛ افت IR

سلولهای الکتروشیمیایی مانند رساناهای فلزی، در مقابل جریان بار مقاومت می‌کنند. در هر دو نوع رسانش، قوانین اهم اثر این مقاومت را تشریح می‌کند؛ یعنی

$$E = IR \quad (1-19)$$

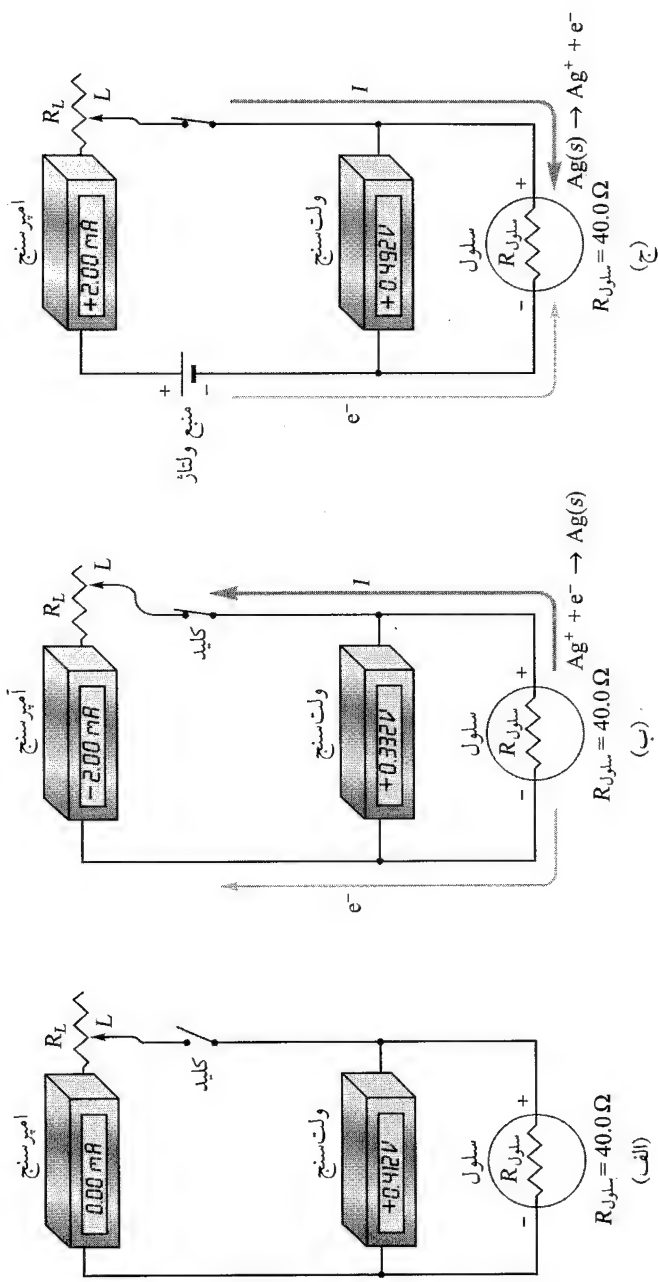
که در آن E اختلاف پتانسیل به ولت در طول مقاومت سلول، R مقاومت سلول به اهم و I جریان در سلول به آمپر است. حاصلضرب طرف راست این معادله را پتانسیل اهمی یا افت IR سلول می‌نامند. برای ظاهر شدن جریان I آمپر در یک سلول الکترولیتی، لازم است یک پتانسیل خارجی اعمال کنیم که IR ولت بزرگتر از پتانسیل ترمودینامیکی سلول E باشد. لذا، می‌توان نوشت

$$E_{\text{ext}} = E_{\text{سلول}} + IR \quad (2-19)$$

که در آن E_{ext} ولتاژ خارجی اعمال شده و سلول E پتانسیل ترمودینامیکی سلول محاسبه شده با روش مورد بحث در بخش ۱۵ ج است. توجه کنید که E_{ext} و I برای یک فرایند الکترولیتی مثبت‌اند.

شکل ۱-۱۹ تأثیر جریان روی پتانسیل اندازه‌گیری شده یک سلول الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. سلول در شکل ۲-۱۵ نشان داده شده است که در آن سیستم الکترودی متشکل از یک زوج Ag/Ag^+ و یک زوج Cu/Cu^{2+} است که با پل نمکی متصل شده‌اند. در اینجا، مقاومت درونی سلول به صورت مقاومت سلول R با مقاومتی برابر 40Ω نشان داده شده است. از آنجا که کلید باز است، مقاومت آشکارپذیری در مدار شکل ۱-۱۹ الف وجود ندارد. به علاوه، ولت‌سنج رقمی چنان مقاومت بالایی دارد ($> 10 M\Omega$) که جریان قابل توجهی از سلول بیرون نمی‌کشد. پتانسیل اندازه‌گیری شده سلول تحت این شرایط، پتانسیل ترمودینامیکی و برابر $0.412 V$ است (مثال ۱-۱۶ را ببینید).

در شکل ۱-۱۹ ب، کلید بسته است به طوری که جریانی در مقاومت متغیر R_L و سنجۀ جریان وجود دارد. بزرگی این جریان را می‌توان با تغییر دادن موقعیت اتصال L ، تغییر داد. هنگامی که موقعیت آن طوری باشد که جریان 2.00 mA گردد، افت IR در سلول $0.0800 V = 40.0 \Omega \times 2.00 \text{ mA}$ لذا پتانسیل اندازه‌گیری شده در عرض سلول $0.332 V = 0.412 V - 0.0800 V$.



در شکل ۱-۱۹ ج، منبع ولتاژ خارجی در جهت عکس سلول E به سلول اعمال می‌شود؛ یعنی پایانه مثبت منبع خارجی به پایانه مثبت سلول از طریق مقاومت بار متصل می‌شود. با تنظیم مقاومت بار، جریان در سلول را می‌توان طوری برعکس کرد که فرایند گالوانی در سلول معکوس و یک فرایند الکترولیتی انجام می‌شود. در صورتی که مقاومت بار طوری تنظیم شود که جریان 200 mA گردد، ولتاژ اعمال شده خارجی E_{ext} ، برابر $IR = 0.0800 \text{ V}$ بزرگتر از سلول E است، لذا

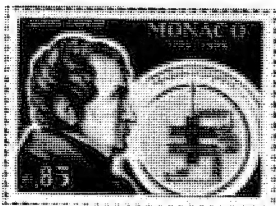
$$E_{\text{ext}} = E_{\text{سلول}} + IR = 0.412 \text{ V} + 0.0800 \text{ V} = 0.492 \text{ V}$$

۱۹ الف - ۲. آثار قطبش

معادله ۱۹-۲ را می‌توان به صورت زیر نوآرایی کرد

$$I = \frac{1}{R} E_{\text{ext}} - \frac{1}{R} E_{\text{سلول}} \quad (19-3)$$

برای جریانهای کوچک و زمانهای کوتاه، سلول E طی الکترولیز نسبتاً ثابت می‌ماند. طبق معادله ۱۹-۳، از رسم جریان در یک سلول الکتروشیمیایی به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال شده خارجی E_{ext} ، باید خط مستقیمی به دست آید که شیب آن برابر عکس مقاومت سلول R و عرض از مبدأ آن برابر $E_{\text{سلول}}/R$ باشد. به طوری که در شکل ۱۹-۲ نشان داده شده است، رسم تجربی جریان به عنوان تابعی از E_{ext} در واقع با جریانهای کوچک خطی است. همچنانکه ولتاژ اعمال شده خارجی افزایش می‌یابد و برقکافت پیش می‌رود، جریان به طور قابل توجهی از خطی بودن منحرف می‌شود. توجه کنید که اگر E_{ext} طوری کاهش داده شود که $E_{\text{ext}} = E_{\text{سلول}}$ ، به طوری که در شکل نشان داده شده است، $I = 0$ می‌گردد. اگر E_{ext} باز هم کاهش یابد به طوری که منفی شود، فرایند در سلول گالوانی می‌شود و واکنش سلول طبق شکل پیش می‌رود. مانند قبل، چنانچه E_{ext} به اندازه کافی منفی شود، منحنی قابل توجهی از خطی بودن منحرف می‌شود.



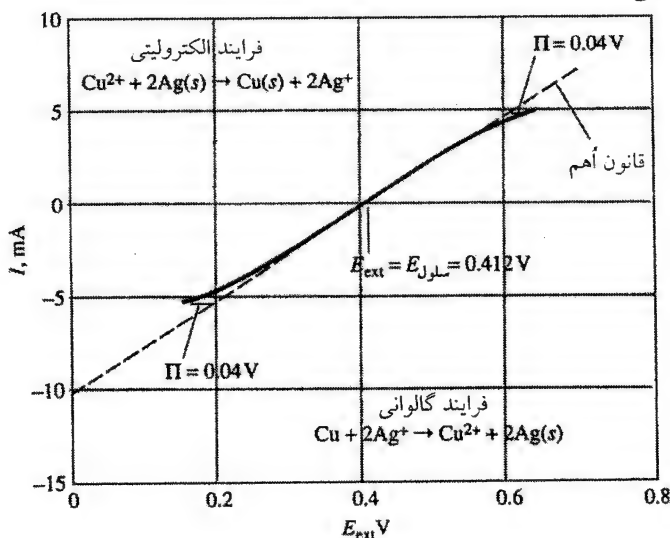
آندره ماری آمپر (۱۷۷۵ تا ۱۸۳۶)، اولین ریاضیدان و فیزیکدان فرانسوی بود که ریاضیات را در مطالعه جریان الکتریکی به کار برد. هماهنگ با تعریف بار مثبت و منفی توسط بنجامین فرانکلین، آمپر جریان مثبت را در جهت جریان بار مثبت تعریف کرد. با اینکه امروزه می‌دانیم الکترونهای منفی جریان را در فلزات حمل می‌کنند، تعریف آمپر تاکنون پابرجا باقی مانده است.

هنگامی که سلولی رفتار غیرخطی جریان-ولتاژ را نشان دهد، قطبیده شده است و درجه قطبش با اضافه ولتاژ یا اضافه پتانسیل نشان داده شده با نماد Π تشریح می شود (شکل ۲-۱۹). توجه کنید که قطبش در سلول الکترولیتی به اعمال پتانسیلی بزرگتر از پتانسیل نظری نیاز دارد تا جریانی با بزرگی مورد نظر به دست دهد. لذا، اضافه پتانسیل مورد نیاز برای به دست آوردن جریانی حدود 5.4 mA در فرایند گالوانی که زیر محور ولتاژ انجام می شود، حدود 0.4 V - 0.4 V است. یعنی، اضافه ولتاژ 0.4 V - 0.4 V است. به همین نحو، فرایند الکترولیتی به ولتاژی 0.4 V - 0.4 V بزرگتر از پتانسیل نظری نیاز دارد تا جریانی برابر 4.8 mA تولید کند، لذا اضافه ولتاژ 0.4 V - 0.4 V است. بنابراین، چنانچه اضافه ولتاژ در نظر گرفته شود، معادله ۲-۱۹ می شود

$$E_{\text{ext}} = E_{\text{سلول}} + IR + \Pi \quad (۲-۱۹)$$

اضافه ولتاژ برابر اختلاف پتانسیل بین پتانسیل نظری سلول و پتانسیل اندازه گیری شده سلول در یک سطح معین جریان است.

قطبش یک پدیده الکترودی است که ممکن است بر یک یا هر دو الکتروود در یک سلول تأثیر بگذارد. درجه قطبش یک الکتروود به طور گسترده ای تغییر می کند؛ در برخی از موارد به صفر می رسد ولی در موارد دیگر می تواند تقریباً طوری کامل گردد که جریان در سلول مستقل از پتانسیل شود. پدیده های قطبش را به سهولت به دو دسته تقسیم می کنند: قطبش غلطی و قطبش سینتیکی.



شکل ۲-۱۹. تأثیر ولتاژ اعمال شده خارجی روی جریان در یک سلول الکتروشیمیایی

عواملی که در قطبش مؤثرند عبارتند از: (۱) اندازه، شکل و ترکیب الکتروُد؛ (۲) ترکیب محلول الکتروولیت؛ (۳) دما و سرعت هم‌زدن؛ (۴) سطح جریان؛ و (۵) حالت فیزیکی گونه‌های درگیر در واکنش سلول.

قطبش غلظتی

انتقال الکترون بین یک گونهٔ واکنش‌پذیر در یک محلول و یک الکتروُد تنها می‌تواند از فیلم نازکی از محلول که بلافاصله مجاور سطح الکتروُد قرار دارد، انجام شود؛ ضخامت این فیلم تنها کسری از یک نانومتر است و حاوی تعداد محدودی از یونها یا مولکولهای واکنش‌پذیر می‌باشد. برای اینکه جریان پایایی در یک سلول وجود داشته باشد، این فیلم باید به‌طور پیوسته با واکنش‌دهنده‌ها از تودهٔ محلول باز پر شود. یعنی، همچنان‌که یونها یا مولکولهای واکنش‌دهنده با واکنش الکتروشیمیایی مصرف می‌شوند، تعداد بیشتری باید به سطح الکتروُد با چنان سرعتی انتقال یابند که جریان ثابت بماند. مثلاً، برای حضور جریان ۲۰ میلی آمپری در سلول برق‌کافت تشریح‌شده در شکل ۲-۱۵، لازم است یونهای مس با سرعتی حدود $10^{-8} \text{ mol/s} \times 1$ یا $10^{15} \times 6$ یون نقره در هر ثانیه به سطح کاتد منتقل شوند. (به همین نحو، یونهای نقره باید با سرعتی حدود $10^{-8} \text{ mol/s} \times 2$ از فیلم سطح آند خارج گردند.)

واکنش‌دهنده‌ها توسط: (۱) نفوذ (۲) مهاجرت (۳) همرفت به سطح الکتروُد منتقل یا از آن دور می‌شوند.

قطبش غلظتی هنگامی رخ می‌دهد که گونه‌های واکنش‌دهنده با سرعت کافی به سطح الکتروُد نمی‌رسند یا گونه‌های تولیدشده از سطح الکتروُد خارج نمی‌گردند تا جریان مورد نظر را ثابت نگه دارند. هنگامی که این تقارن رخ دهد، جریان به مقادیری کوچکتر از جریان پیش‌بینی‌شده با معادله ۳-۱۹ محدود می‌شود.

واکنش‌دهنده‌ها با سه مکانیسم به سطح الکتروُد انتقال می‌یابند: (۱) نفوذ (۲) مهاجرت و (۳) همرفت. محصولات نیز به همین نحو از سطح الکتروُد خارج می‌شوند. در اینجا توجه خود را به فرایندهای انتقال جرم به کاتد معطوف می‌داریم، ولی این بحث در مورد آند نیز اعمال‌پذیر است.

نفوذ

هنگامی که اختلاف غلظتی بین دو ناحیهٔ یک محلول وجود داشته باشد، یونها یا مولکولها از ناحیهٔ غلیظتر به رقیقتر حرکت می‌کنند. این فرایند را نفوذ می‌نامند و در نهایت به از بین رفتن

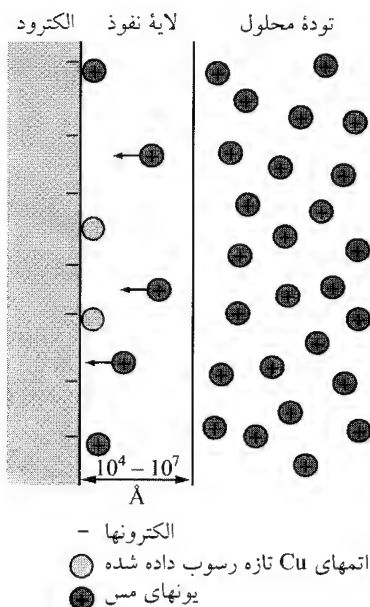
اختلاف منجر می‌شود. سرعت نفوذ مستقیماً متناسب است با اختلاف غلظت. مثلاً، چنانچه یونهای مس با جریانی در کاتد رسوب داده شوند که در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است، غلظت Cu^{2+} در سطح الکترود. $[\text{Cu}^{2+}]$ خیلی کوچک است. اختلاف بین غلظت در سطح کاتد و غلظت در توده محلول $[\text{Cu}^{2+}]$ یک گرادیان غلظتی به وجود می‌آورد که باعث می‌شود تا یونهای مس از توده محلول به فیلم سطح نفوذ کنند. سرعت نفوذ با رابطه زیر داده می‌شود،

$$(۵-۱۹) \quad \text{سرعت نفوذ به سطح کاتد} = k'([\text{Cu}^{2+}] - [\text{Cu}^{2+}]_0)$$

که در آن $[\text{Cu}^{2+}]$ غلظت واکنش دهنده در توده محلول، $[\text{Cu}^{2+}]$ غلظت تعادلی آن در سطح کاتد و k' ثابت متناسب است. مقدار $[\text{Cu}^{2+}]$ در هر زمان توسط پتانسیل الکترود تثبیت می‌شود و می‌تواند از معادله نرنست محاسبه شود. در مثال حاضر، غلظت یون مس سطح را از رابطه زیر به دست می‌آوریم

$$E_{\text{کاتد}} = E_{\text{Cu}^{2+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

که در آن $E_{\text{کاتد}}$ پتانسیل اعمال شده به کاتد است، همچنان که پتانسیل اعمال شده منفی تر و منفی تر می‌شود، $[\text{Cu}^{2+}]$ کوچکتر و کوچکتر می‌گردد. در نتیجه، سرعت نفوذ و جریان مربوط بزرگتر می‌شود.



شکل ۳-۱۹. تغییرات غلظت در سطح کاتد، همچنان که یونهای Cu^{2+} در سطح کاتد به اتمهای Cu کاهیده می‌شوند، غلظت Cu^{2+} در سطح کاتد خیلی کوچک می‌شود، سپس در نتیجه این گرادیان غلظتی، یونها از توده محلول به سطح الکترود نفوذ می‌کنند.

مهاجرت

فرایندی که توسط آن یونها تحت تأثیر یک میدان الکتریکی حرکت می‌کنند، مهاجرت نامیده می‌شود. این فرایند که به طور شمایی در شکل ۱۹-۴ نشان داده شده است، منبع اصلی انتقال جرم در توده محلول در یک سلول است. سرعتی که در آن یونها به سطح یک الکتروود مهاجرت می‌کنند یا از آن دور می‌شوند، معمولاً با افزایش پتانسیل الکتروود زیاد می‌شود. این حرکت بار نیز جریانی به وجود می‌آورد که با پتانسیل زیاد می‌شود.

نفوذ فرایندی است که در آن یونها یا مولکولها از قسمت غلیظتر یک محلول به قسمت رقیقتر آن حرکت می‌کنند.

همرفت

واکنش دهنده‌ها همچنین می‌توانند با طرق مکانیکی به الکتروود منتقل یا از آن خارج شوند. همرفت واداشته مانند هم‌زدن تمایل دارد تا ضخامت لایه نفوذ در سطح الکتروود و در نتیجه قطبش غلظتی را کاهش دهد. همرفت طبیعی حاصل از اختلاف دما یا چگالی نیز می‌تواند در انتقال مولکولها به الکتروود یا از الکتروود شرکت کند.

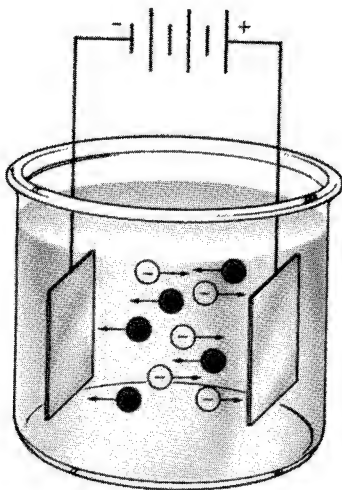
همرفت عبارت است از انتقال مکانیکی یونها یا مولکولها از درون محلول در نتیجه هم‌زدن، ارتعاش یا گرادیان دمایی.

متغیرهای تجربی که بر درجه قطبش غلظتی مؤثرند عبارت‌اند از: (۱) غلظت واکنش دهنده؛ (۲) کل غلظت الکتروولیت؛ (۳) هم‌زدن مکانیکی؛ و (۴) اندازه الکتروود.

اهمیت قطبش غلظتی

به طوری که قبلاً مشاهده شد، قطبش غلظتی هنگامی به وجود می‌آید که آثار نفوذ، مهاجرت و همرفت برای انتقال واکنش دهنده به یا از سطح الکتروود در سرعتی که جریانی با بزرگی داده شده با معادله ۱۹-۳ تولید کند، ناکافی است. قطبش غلظتی به پتانسیل‌های اعمال شده بزرگتری از پتانسیل نظری نیاز دارد تا بتواند جریان معینی را در سلول الکتروولیتی حفظ کند (شکل ۱۹-۱ ج). به همین نحو، این پدیده باعث می‌شود تا پتانسیل سلول گالوانی کوچکتر از مقدار پیش‌بینی شده براساس پتانسیل نظری و افت IR شود (شکل ۱۹-۱ ب).

قطبش غلظتی در چند روش الکتروود آنالیتیکی اهمیت دارد. در برخی از کاربردها، آثار آن نامطلوب است و اقداماتی برای حذف آن انجام می‌شود. در برخی دیگر، این پدیده برای روش



شکل ۴-۱۹. مهاجرت عبارت است از حرکت یونها از درون یک محلول در نتیجه جذب الکتروستاتیکی بین یونها و الکترودها.

تجزیه‌ای ضروری است و هر کوششی برای ارتقای حضور آن به عمل می‌آید.

قطبش سینتیکی

در قطبش سینتیکی، بزرگی جریان توسط سرعت یک یا هر دو واکنش الکترودی، یعنی سرعت انتقال الکترون بین واکنش‌دهنده‌ها و الکترودها محدود می‌شود. برای جریان قطبش سینتیکی، به پتانسیل اضافی یا اضافه ولتاژی نیاز است تا بر سد انرژی نیم‌واکنش غلبه کند.

قطبش سینتیکی بیشتر برای فرایندهای الکترودی که محصولات گازی تولید می‌کنند مشهود است و اغلب برای واکنشهای شامل راسب‌شدن یا انحلال یک فلز ناچیز است. آثار سینتیکی معمولاً با افزایش دما و کاهش چگالی جریان کم می‌شود. این آثار همچنین به جنس الکتروود بستگی دارند و برای فلزات نرم مانند سرب، روی و به‌ویژه جیوه مشهودترند. بزرگی آثار اضافه ولتاژ را نمی‌توان با نظریه‌های موجود پیش‌بینی کرد و تنها می‌توان آن‌را به طور تقریب از اطلاعات تجربی در نوشتارها به دست آورد [۲]. آثار اضافه ولتاژ همراه با افت IR باعث می‌شوند تا پتانسیل سلول گالوانی کوچکتر از پتانسیل نظری شود و به پتانسیلهای بزرگتر

جریان در یک سلول قطبیده سینتیکی، به جای سرعت انتقال جرم، تحت تأثیر سرعت انتقال الکترون قرار دارد.

چگالی جریان به صورت جریان در واحد سطح یک الکتروود به آمپر بر سانتیمتر مربع (A/cm^2) سطح الکتروود تعریف می‌شود.

از مقدار نظری برای عمل یک سلول الکترولیتی در یک جریان دلخواه نیاز باشد. اضافه ولتاژ مربوط به تشکیل هیدروژن و اکسیژن اغلب ۱ V یا بیشتر است و از آنجا که این مولکولها غالباً در واکنشهای الکتروشیمیایی تولید می‌شوند، این اضافه ولتاژ اهمیت زیادی دارد. به‌ویژه اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن روی فلزاتی مانند مس، روی، سرب و جیوه مورد توجه است. این فلزات و چند فلز دیگر را می‌توان بدون مزاحمت از آزاد شدن هیدروژن رسوب داد. از لحاظ نظری، نمی‌توان روی را از یک محلول آبی خنثی رسوب داد، زیرا هیدروژن در پتانسیلی تشکیل می‌شود که به مراتب کمتر از پتانسیل مورد نیاز برای راسب شدن روی است. در واقع، روی را می‌توان روی یک الکتروود مس بدون تشکیل قابل توجه هیدروژن رسوب داد، زیرا سرعتی که در آن گاز روی هم مس و هم روی تشکیل می‌شود ناچیز است. که این امر با اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن مربوط به این فلزات نشان داده شده است.

قطبش غلظتی اکثراً موقعی مشاهده می‌شود که محصول یا واکنش‌دهنده در سلول الکتروشیمیایی یک گاز باشد.

۱۹. ب. گزینش پذیری پتانسیل روشهای الکترولیتی

اصولاً، روشهای الکترولیتی طریقی نسبتاً گزینشی برای جداسازی و تعیین تعدادی از یونها ارائه می‌کنند. عملی بودن و شرایط نظری برای انجام یک جداسازی مشخص را می‌توان به‌سهولت از پتانسیلهای الکتروود استاندارد گونه‌های مورد نظر به دست آورد.

مثال ۱۹-۱

آیا اصولاً جداسازی کمی Cu^{2+} و Pb^{2+} با رسوبگیری الکترولیتی عملی است؟ در صورت امکان، چه گستره‌ای از پتانسیل کاتد (نسبت به SCE) را می‌توان به کار برد؟ فرض کنید که محلول نمونه در آغاز 10^{-4} M به نسبت به هر یک از یونهاست و خارج کردن کمی یک یون هنگامی حاصل می‌شود که تنها ۱ قسمت در ۱۰۰۰۰ رسوب نکرده باقی بماند. در پیوست ۱ مشاهده می‌کنیم که



واضح است که مس قبل از سرب شروع به رسوب کردن می‌کند. ابتدا پتانسیل کاتد مورد نیاز برای کاهش غلظت Cu^{2+} به 10^{-4} از غلظت اولیه آن (یعنی، به 10^{-5} M یا $10^{-5} \times 10^{-4}$) را محاسبه می‌کنیم. با جایگزینی در معادله نرنست خواهیم داشت

$$E = 0.337 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{1.00 \times 10^{-5}} = 0.189 \text{ V}$$

به همین نحو، می توان پتانسیل کاتد را که در آن سرب شروع به رسوب کردن می کند، به دست آورد

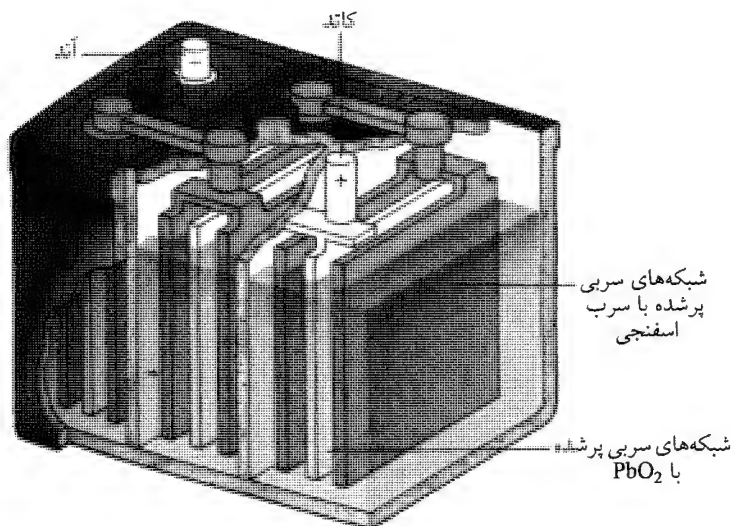
$$E = -0.126 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{0.100} = -0.156 \text{ V}$$

بنابراین، در صورتی که پتانسیل کاتد بین ۰.۱۸۹ و ۰.۱۵۶ V - (نسبت به SHE) نگه داشته شود،

تکته ۱۹-۱

اضافه ولتاژ و باتری سرب / اسید

اگر به علت اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن روی الکترودهای سرب و سرب اکسید نبود، باتری سرب / اسید مورد استفاده در اتومبیل و کامیون در اثر تشکیل هیدروژن در کاتد طی هم باردار کردن و هم استفاده، کار نمی کرد. برخی فلزات کم مقدار در سیستم این اضافه ولتاژ را پایین می آورند و در نهایت به آزاد شدن گاز یا تشکیل هیدروژن منجر می شوند که طول عمر باتری را محدود می کند. تفاوت عمده بین یک باتری با ۴۸ ماه تضمین و یک باتری با ۷۲ ماه تضمین در غلظت این فلزات کم مقدار در سیستم است.



شکل ۱۹-الف. باتری سربی

از لحاظ نظری، جداسازی کمی باید انجام شود. برای تبدیل این پتانسیلها به پتانسیلهای نسبت به الکتروکالومل سیرشده، الکتروکالومل مرجع را به عنوان آند در نظر می گیریم و می نویسیم

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{SCE}} = 0.192 - 0.244 = -0.052 \text{ V}$$

و

$$E_{\text{سلول}} = -0.156 - 0.244 = -0.400 \text{ V}$$

بنابر این پتانسیل کاتد بین -0.052 V و -0.400 V نسبت به SCE نگه داشته شود.

محاسباتی مانند بالا امکان محاسبه اختلاف در پتانسیلهای نظری مورد نیاز برای تعیین یک یون بدون مزاحمت از یون دیگر را فراهم می سازد؛ این اختلاف پتانسیلها در گستره از حدود -0.04 V برای یون با بار سه گانه تا حدود 0.24 V برای گونه تک بار قرار دارد. این محدوده های جداسازی نظری تنها می تواند با نگهداری پتانسیل الکتروکالومل (معمولاً کاتد که فلز در آن رسوب می کند) در سطح مورد نیاز نظری انجام شود. مع ذالک، پتانسیل این الکتروکالومل را تنها می توان با تغییر پتانسیل اعمال شده به سلول کنترل کرد. با توجه به معادله ۱۹-۴، آشکار است که تغییرات در پتانسیل اعمال شده (سلول E) نه تنها بر پتانسیل کاتد، بلکه بر پتانسیل آند، افت IR و اضافه پتانسیل نیز تأثیر می گذارد. در نتیجه، تنها راه عملی برای انجام جداسازی گونه هایی که پتانسیل الکتروکالومل آنها چند دهم ولت با یکدیگر تفاوت دارد این است که پتانسیل کاتد به طور پیوسته در برابر یک الکتروکالومل مرجع که پتانسیل آن معلوم است، اندازه گیری شود؛ در این حال پتانسیل اعمال شده سلول را می توان تنظیم کرد تا پتانسیل کاتد در سطح مورد نظر باقی بماند. تجزیه انجام شده بدین طریق را برقکافت در پتانسیل کاتد کنترل شده می نامند. روشهای پتانسیل کنترل شده در بخشهای ۱۹ ج ۲ و ۱۹ د ۴ بحث می شوند.

۱۹ ج. روشهای وزنی الکتروشیمیایی تجزیه

رسوبگیری الکترولیتی برای بیش از یک قرن جهت تعیین وزنی فلزات به کار رفته است. در اکثر کاربردها، فلز روی یک کاتد پلاتینی توزین شده ای رسوب داده می شود و افزایش در جرم تعیین می گردد. استثنای مهم در این روش عبارت اند از رسوب دادن آندی سرب به صورت سرب اکسید روی پلاتین و کلرید به صورت نقره کلرید روی نقره.

دو نوع کلی روش الکترووزنی وجود دارد. در نوع اول، کنترلی روی پتانسیل الکتروکالومل اعمال نمی شود و پتانسیل اعمال شده سلول در سطحی نسبتاً ثابت نگه داشته می شود تا جریان کافی بزرگی برای کامل شدن برقکافت در یک طول زمانی مناسب در اختیار بگذارد. نوع دوم روش الکترووزنی، روش پتانسیل پایی است. بسته به اینکه الکتروکالومل کار کاتد یا آند باشد، این

روش کار را روش پتانسیل کاتد کنترل شده یا روش پتانسیل آند کنترل شده نیز می نامند.

الکتروود کار الکتروودی است که در آن واکنش تجزیه ای انجام می شود.

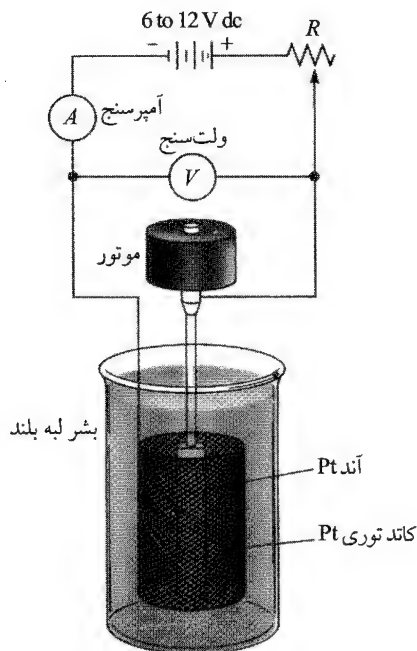
روش پتانسیل پایی یک روش الکترولیتی است که در آن پتانسیل الکتروود کار در سطحی ثابت نسبت به یک الکتروود مرجع مانند الکتروود کالومل سیر شده نگه داشته می شود.

۱۹ ج - ۱. الکترووزنی بدون کنترل پتانسیل الکتروود کار

روشهای الکترولیتی که در آنها کوششی برای کنترل پتانسیل الکتروود کار به عمل نمی آید، دستگاه ارزان و ساده ای را به کار می گیرد و به توجه آزمایشگر نیاز کمی دارد. در این روشها، پتانسیل اعمال شده به سلول طی برقکافت در سطح کم و بیش ثابتی نگه داشته می شود.

دستگاهوری

به طوری که در شکل ۱۹-۵ نشان داده شده است، دستگاه برای رسوبگیری الکتروشیمیایی بدون



شکل ۱۹-۵. دستگاه برای رسوبگیری الکتروشیمیایی فلزات بدون کنترل پتانسیل کاتد

کنترل پتانسیل کاتد متشکل است از یک سلول مناسب و یک منبع توان جریان مستقیم. منبع توان dc معمولاً متشکل است از یک یکسوساز، گرچه یک باتری ۶ ولتی را نیز می توان به جای آن به کار برد. ولتاژ اعمال شده به سلول توسط رئوستای R کنترل می شود. یک آمپرسنج و یک ولت سنج جریان و ولتاژ اعمال شده را نشان می دهند. برای انجام یک برقکافت تجزیه ای با این دستگاه، ولتاژ اعمال شده با رئوستای R تنظیم می شود تا جریانی حدود چند دهه امپر به دست دهد. سپس ولتاژ در سطح اولیه نگه داشته می شود تا اینکه رسوبگیری کامل به نظر آید.

سلولهای برقکافت

شکل ۵-۱۹ یک سلول نوعی را برای رسوبگیری یک فلز روی یک الکتروود جامد نشان می دهد. معمولاً، الکتروود کار یک استوانه توری پلاتینی با قطر ۲ تا ۳ cm و طول حدود ۶ cm است. به طوری که در شکل نشان داده شده است، اغلب آند به شکل یک پاروی همزمان پلاتینی جامد است که در وسط قرار گرفته و از طریق مدار خارجی به کاتد متصل است.

خواص فیزیکی رسوبات الکترولیتی

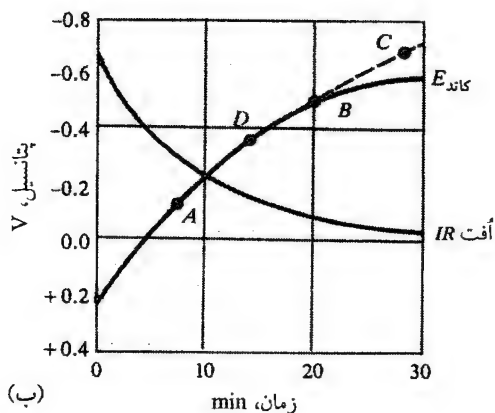
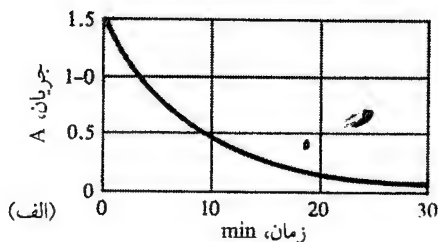
به طور ایده آل، فلز رسوب داده شده به طریقه الکترولیتی باید طوری چسبنده، چگال و صاف باشد که بتواند بدون اتلاف مکانیکی یا واکنش با جو، شسته، خشک و توزین شود. رسوبات فلزی خوب، از دانه های ریز تشکیل شده اند و جلای فلزی دارند؛ چسبندگی و خلوص رسوبات اسفنجی و ورقه ای کمتر است.

عوامل مهمی که بر مشخصات فیزیکی رسوبات تأثیر می گذارند عبارت اند از چگالی جریان، دما و حضور عوامل کمپلکس ساز. معمولاً، بهترین رسوبات در چگالی جریان کمتر از 10 A/cm^2 تشکیل می شوند. به طور کلی هم زدن باعث بهبود کیفیت رسوب می شود. آثار دما غیر قابل پیش بینی است و باید به طور تجربی تعیین شود.

بسیاری از فلزات چنانچه از محلولهایی رسوب داده شوند که در آنها یونهای فلزی عمدتاً به صورت کمپلکس حضور داشته باشند، فیلمهای هموارتر و چسبنده تری تشکیل می دهند. کمپلکسهای سیانید و آمونیاک اغلب بهترین رسوبات را در اختیار می گذارند. دلایل این اثر مشخص نیست.

کاربردها

در عمل، برقکافت در پتانسیل ثابت سلول به جداسازی کاتیونهایی به سهولت کاهنده پذیر از کاتیونهایی محدود می شود که مشکلتتر از یون هیدروژن یا یون نیتрат کاهیده می شوند. دلیل این محدودیت در شکل ۶-۱۹ آمده است که تغییرات جریان، افت IR و پتانسیل کاتد را طی



شکل ۱۹-۶. تغییرات (الف) جریان، (ب) افت IR و پتانسیل کاتد طی رسوبگیری الکتروشیمیایی مس در پتانسیل سلول اعمال شده ثابت.

برقکافت در سلول در شکل ۱۹-۵ به نمایش می‌گذارد. در اینجا آنالیت یونهای $Cu(II)$ در یک محلول حاوی اسید اضافی است. در آغاز، R طوری تنظیم می‌شود که پتانسیل اعمال شده به سلول حدود $۰.۲۵V$ - باشد و همان طوری که در شکل ۱۹-۶ الف نشان داده شده است، به جریانی حدود $۱.۵A$ منجر شود. سپس رسوبگیری الکترولیتی مس در این پتانسیل اعمال شده کامل می‌شود.

به طوری که در شکل ۱۹-۶ ب نشان داده شده است، با پیشرفت واکنش، افت IR به طور پیوسته کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش عمدتاً قطبش غلظتی در کاتد است که سرعتی را که در آن یونهای مس به سطح الکتروود آورده می‌شوند و لذا جریان را محدود می‌کند. با توجه به معادله ۱۹-۴، از آنجا که E_{ext} ثابت است، واضح است که کاهش در IR باید با افزایشی در پتانسیل کاتد جبران شود.

در نهایت، کاهش در جریان و افزایش در پتانسیل کاتد در نقطه B با کاهش یون هیدروژن کند می‌شود. از آنجا که محلول حاوی اضافی زیادی از اسید است، جریان دیگر با قطبش غلظتی محدود نمی‌شود و هم‌رسوبی مس و هیدروژن هم‌زمان صورت می‌گیرد تا اینکه باقیمانده

یونهای مس رسوب داده شوند. تحت این شرایط، گفته می‌شود که کاتد توسط یونهای هیدروژن واقطبیده شده است.

واقطبیده یک ماده شیمیایی است که به سهولت کاهیده (یا اکسیده) می‌شود و با به حداقل رساندن قطبش غلظتی، پتانسیل الکتروود کار را تثبیت می‌کند.

حال سرنوشت یک یون فلزی مانند سرب (II) را در نظر بگیرید که در نقطه A روی منحنی پتانسیل کاتد شروع به رسوب کردن می‌کند. واضح است که قبل از کامل شدن رسوبگیری مس، هم رسوب خواهد شد و مزاحم نتایج خواهد گردید. در مقابل، یک یون فلزی مانند کبالت (II) که در پتانسیل کاتد مربوط به نقطه C روی منحنی واکنش می‌کند، مزاحم نمی‌شود، زیرا واقطبش توسط تشکیل گاز هیدروژن از رسیدن کاتد به این پتانسیل جلوگیری می‌کند.

هم رسوبی هیدروژن طی برقکافت اغلب به تشکیل رسوبات ناپسبنده منجر می‌شود که برای اهداف تجزیه‌ای مفید نیستند. این مشکل را می‌توان با وارد کردن گونه دیگری که در پتانسیل منفی کمتری نسبت به یون هیدروژن کاهیده می‌شود و بر خواص فیزیکی رسوب تأثیر نمی‌گذارد، حل کرد. یک واقطبنده از این نوع یون نیترات با واکنش زیر است



روشهای الکترولیتی انجام شده بدون کنترل پتانسیل الکتروود، با اینکه فاقد گزینش پذیری اند، ولی چند کاربرد عملی مهم دارند. در جدول ۱۹-۱ عناصر متداولی که اغلب با این روش تعیین می‌شوند، آمده است.

۱۹ ج - ۲. وزن سنجی در پتانسیل کاتد کنترل شده

در بحثی که در زیر می‌آید، فرض می‌شود که الکتروود کار کاتدی است که در آن آنالیت به صورت فلز رسوب داده می‌شود. مع ذلک، این بحث به سهولت برای الکتروود کار آندی که در آن رسوبات نافلزی تشکیل می‌شوند، ادامه می‌یابد.

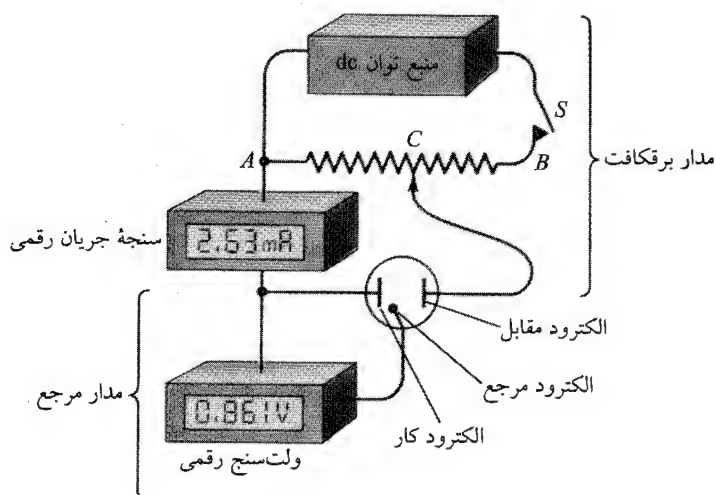
دستگاهوری

برای جداسازی گونه‌هایی که پتانسیل الکتروود آنها تنها چند دهم ولت با یکدیگر تفاوت دارد، لازم است روشی ماهرانه‌تر از روش تشریح شده در بالا به کار برد. چنین روشهایی لازم است، زیرا در صورتی که قطبش غلظتی در کاتد کنترل نشود، باعث می‌گردد تا پتانسیل آن الکتروود به حدی منفی شود که قبل از کامل شدن رسوبگیری آنالیت، هم رسوبی گونه‌های موجود دیگر شروع شود

جدول ۱۹-۱ کاربردهای نوعی روشهای الکترووزنی بدون کنترل پتانسیل

آنالیت	توزین شده به صورت	کاتد	آند	شرایط
Ag^+	Ag	Pt	Pt	محلول CN^- فلیایی
Br^-	(روی آند) AgBr	Pt	Ag	
Cd^{2+}	Cd	Pt روی Cu	Pt	محلول CN^- فلیایی
Cu^{2+}	Cu	Pt	Pt	محلول H_2SO_4/HNO_3
Mn^{2+}	(روی آند) MnO_2	Pt	بشقاب Pt	محلول $HCOOH/HCOONa$
Ni^{2+}	Ni	Pt روی Cu	Pt	محلول آمونیاکی
Pb^{2+}	(روی آند) PbO_2	Pt	Pt	محلول HNO_3 قوی
Zn^{2+}	Zn	Pt روی Cu	Pt	محلول نیترات اسیدی

(شکل ۱۹-۶). با استفاده از یک سیستم سه الکترودی مانند آنچه که در شکل ۱۹-۷ نشان داده شده است، می توان از یک جابه جایی منفی زیاد در پتانسیل کاتد جلوگیری کرد. دستگاه پتانسیل کنترل شده نشان داده شده در شکل ۱۹-۷، متشکل از دو مدار الکتریکی مستقل است که یک الکتروود مشترک به نام الکتروود کار دارند که در آن آنالیت رسوب می کند. مدار برقکافت متشکل است از یک منبع dc، یک تقسیم کننده پتانسیل (ACB) که تغییرات پیوسته در پتانسیل اعمال شده در عرض الکتروود کار را ممکن می سازد، یک الکتروود مقابل و



شکل ۱۹-۷. دستگاه برای برقکافت پتانسیل کنترل شده. اتصال C طوری تنظیم می شود که الکتروود کار (در این مثال کاتد) در یک پتانسیل ثابت باقی بماند. جریان در مدار الکتروود - مرجع در تمام اوقات اساساً صفر است.

یک سنجۀ جریان. مدار کنترل از یک الکتروود مرجع (اغلب الکتروود کالومل سیر شده)، یک ولت سنج رقمی با مقاومت بالا و الکتروود کار ساخته شده است. مقاومت الکتریکی مدار کنترل به حدی زیاد است که مدار برقکافت اساساً تمام جریان را برای برقکافت تأمین می کند.

الکتروود مقابل اثری روی واکنش در الکتروود کار ندارد. این الکتروود به سادگی به خوردن الکترونها به الکتروود کار کمک می کند.

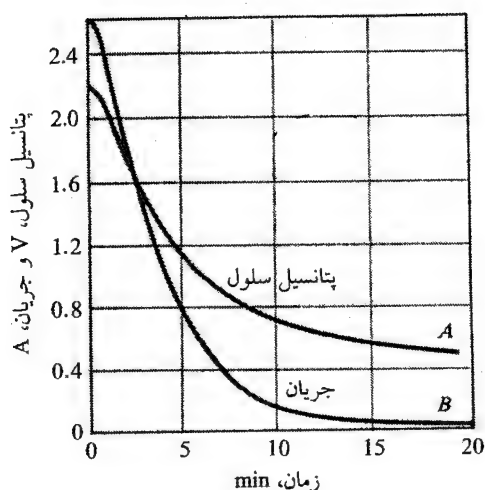
هدف مدار کنترل این است که پتانسیل بین الکتروود کار و الکتروود مرجع را به طور پیوسته کنترل کند. زمانی که این پتانسیل به سطحی برسد که در آن هم رسوبی یک مزاحم بخواهد شروع شود، پتانسیل در عرض الکتروودهای کار و مقابل با حرکت دادن اتصال C به طرف چپ کاهش داده می شود. از آنجا که پتانسیل الکتروود مقابل طی این تغییر ثابت باقی می ماند، پتانسیل کاتد کوچکتر می شود. لذا از هم رسوب شدن مزاحم جلوگیری می کند.

تغییرات جریان و ولتاژ سلول یا اعمال شده ای که در یک برقکافت پتانسیل کاتد کنترل شده روی می دهد در شکل ۱۹-۸ آمده است. توجه کنید که پتانسیل سلول اعمال شده باید طی برقکافت به طور پیوسته کاهش داده شود. تنظیم ولتی پتانسیل (به ویژه در آغاز) مشکل و مهمتر از همه وقتگیر است. برای جلوگیری از چنین اتلاف وقتی، برقکافت های پتانسیل کاتد کنترل شده معمولاً با دستگاههای خودکار شده به نام پتانسیل پا انجام می شوند.

پتانسیل پا دستگاهی است که پتانسیل الکتروود کار را در مقداری ثابت نگه می دارد.

کاربردها

روش پتانسیل کاتد کنترل شده، وسیله ای بالقوه برای جداسازی و تعیین گونه های فلزی است که پتانسیل استاندارد آنها تنها چند دهم ولت با یکدیگر تفاوت دارد. مثالی که توان روش را نشان می دهد عبارت است از تعیین مس، بیسموت، سرب، کادمیم، روی و قلع در مخلوطها با رسوب دادن پی در پی فلزات روی کاتد پلاتینی. توزین شده. سه عنصر اول از یک محلول تقریباً خنثای حاوی یون تارتات برای کمپلکس دادن قلع (IV) و جلوگیری از رسوب دادن آن، رسوب داده می شوند. ابتدا با نگه داشتن پتانسیل کاتد در $V_{0.2}$ - نسبت به الکتروود کالومل سیر شده، مس به طور کمی رسوب داده می شود. بعد از توزین کاتد پوشیده شده با مس، آن را به محلول برمی گردانند و بیسموت را در پتانسیل $V_{0.4}$ - خارج می سازند. سپس سرب با افزایش پتانسیل کاتد به $V_{0.6}$ - به طور کمی رسوب داده می شود. بعد از کامل شدن رسوبگیری سرب، محلول را به شدت آمونیاکی می کنند و کادمیم و روی را پی در پی در $V_{0.2}$ - و $V_{0.5}$ - رسوب می دهند.



شکل ۱۹-۸. تغییرات در پتانسیل سلول (A) و جریان (B) طی رسوب دادن مس در پتانسیل کاتد کنترل شده. کاتد در ۳۶V -۰ (نسبت به SCE) طی آزمایش نگه داشته می شود [۳].

در نهایت، محلول را اسیدی می کنند تا کمپلکس قلع / تارترات در اثر تشکیل تارتریک اسید تفکیک نشده تجزیه شود. سپس قلع را در پتانسیل کاتد ۵۶V -۰ رسوب می دهند. در اینجا باید از یک کاتد جدید استفاده شود، زیرا در این شرایط روی مجدداً حل می شود. چنین روشی به ویژه برای استفاده با یک پتانسیل پای جالب است، زیرا آزمایشگر وقت کمی را صرف تکمیل آزمایش می کند.

برخی از جداسازیهای دیگر انجام شده با روش پتانسیل کاتد کنترل شده در جدول ۱۹-۲ آمده است.

جدول ۱۹-۲ برخی از کاربردهای برقکافت در پتانسیل کاتد کنترل شده

عنصر مورد اندازه گیری	عناصر دیگری که می توانند حضور داشته باشند
Ag	Cu و فلزات سنگین
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	Pb, Sn
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	Zn
Ni	Zn, Al, Fe

۱۹د. روشهای کولنسنجی تجزیه

روشهای کولنسنجی با اندازه‌گیری کمیت بار الکتریکی (الکترونها) مورد نیاز برای تبدیل نمونه‌ای از آنالیت به حالت اکسایش متفاوتی انجام می‌شوند. روشهای کولنسنجی و وزنسنجی این مزیت مشترک را دارند که ثابت تناسب بین کمیت اندازه‌گیری شده و جرم آنالیت از ثابتهای فیزیکی دقیقاً معلوم به دست می‌آید و لذا نیاز به استانداردهای درجه‌بندی را برطرف می‌سازد. برعکس روشهای وزنسنجی، روشهای کولنسنجی معمولاً سریع‌اند و نیازی به توزین محصول جامد واکنش الکتروشیمیایی ندارند. صحت روشهای کولنسنجی به اندازه صحت روشهای وزنسنجی و حجمسنجی متداول است و به علاوه روشهای کولنسنجی به سهولت خودکار می‌شوند [۴].

۱۹د-۱. کمیت بار الکتریکی

واحدهای کمیت بار عبارت‌اند از کولن (C) و فاراده (F). کولن کمیت بار الکتریکی است که توسط جریان ثابت یک آمپری در یک دقیقه منتقل می‌شود. لذا، تعداد کولن (Q) حاصل از جریان ثابت I آمپری برای t ثابت می‌شود.

$$Q = It$$

(۷-۱۹)

$$1 \text{ A.S} = 1 \text{ آمپر} \times \text{ثانیه} = 1 \text{ کولن}$$

برای جریان متغیر i، تعداد کولن با انتگرال زیر داده می‌شود

$$Q = \int_0^t i \, dt$$

(۸-۱۹)

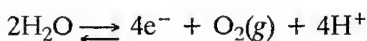
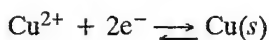
فاراده مقدار باری است که متناظر با یک مول یا $10^{23} \times 6.022$ الکترون است. فاراده همچنین برابر 96485 C است. به طوری که در مثال ۱۹-۲ نشان داده شده است، می‌توان این تعریفها را برای محاسبه وزن یک گونه شیمیایی که با یک جریان با بزرگی معلوم در یک الکتروود تشکیل می‌شود، به کار برد.

$$\text{یک فاراده بار هم‌ارز یک مول الکترون یا } 10^{23} \times 6.022 \text{ الکترون است.}$$

مثال ۱۹-۲

جریان ثابت ۸۰۰ میلی‌آمپری برای رسوب‌دادن مس در کاتد و اکسیژن در آنود یک سلول برقکافت

به کار برده شد. تعداد گرمهای هر یک از محصولات تشکیل شده را در 15.2 min با فرض اینکه واکنش اکسایش دیگری روی نمی دهد، محاسبه کنید. دونیم واکنش عبارت اند از:



لذا، ۱ مول مس معادل ۲ مول الکترون و ۱ مول اکسیژن متناظر با ۴ مول الکترون است. جایگزینی در معادله ۱۹-۷ می دهد:

$$Q = 0.800 \text{ A} \times 15.2 \text{ min} \times 60 \text{ s/min} = 729.6 \text{ A.s} = 729.6 \text{ C}$$

$$F \text{ تعداد} = \frac{729.6 \text{ C}}{96,485 \text{ C/F}} = 7.56 \times 10^{-3} \text{ F} \equiv 7.56 \times 10^{-3} \text{ مول الکترون}$$

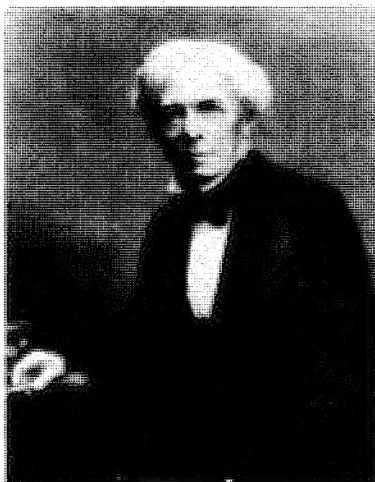
جرمهای Cu و O_2 با رابطه های زیر داده شده است

$$\text{جرم Cu} = 7.56 \times 10^{-3} \text{ mol e}^{-} \times \frac{1 \text{ mol Cu}}{2 \text{ mol e}^{-}} \times \frac{63.55 \text{ g Cu}}{1 \text{ mol Cu}} = 0.240 \text{ g Cu}$$

$$\text{جرم O}_2 = 7.56 \times 10^{-3} \text{ mol e}^{-} \times \frac{1 \text{ mol O}_2}{4 \text{ mol e}^{-}} \times \frac{32.00 \text{ g O}_2}{1 \text{ mol O}_2} = 0.0605 \text{ g O}_2$$

۱۹-۲. انواع روشهای کولن سنجی

دو روش مبتنی بر اندازه گیریهای کمیتی بار ابداع شده است: کولن سنجی پتانسیل پایی و



میشل فاراده (۱۷۹۱ تا ۱۸۶۷) معروفترین شیمیدان و فیزیکدان عصر خود بود. در میان مهمترین کشفیات وی می توان از قوانین برقکافت فاراده نام برد. فاراده با اینکه ریاضیدان ماهری نبود، ولی آزمایشگری بی نظیر و مربی و معلمی عالی بود. رابطه کمیتی بار که برابر ۱ مول الکترون است، به افتخار وی نامگذاری شده است.

کولن سنجی آمپرپایی همچنین تیتراسنجی آمپرسنجی نامیده می شود.

کولن سنجی آمپرپایی یا تیتراسنجی کولن سنجی. روشهای پتانسیل پایی تقریباً مانند روشهای وزن سنجی با پتانسیل کنترل شده انجام می شوند؛ در این روشها پتانسیل الکتروود کار طی برقکافت در سطح ثابتی نسبت به الکتروود مرجع نگه داشته می شود. مع ذلک، در اینجا جریان برقکافت به صورت تابعی از زمان رسم می شود تا یک منحنی شبیه منحنی B در شکل ۱۹-۸ به دست دهد. سپس تجزیه با گرفتن انتگرال از منحنی جریان-زمان برای به دست آوردن تعداد کولنها و لذا تعداد فاراده بار مصرف شده یا تولید شده توسط آنالیت، تکمیل می شود.

تیتراسیونهای کولن سنجی از این نظر مشابه سایر روشهای تیتراسنجی اند که تجزیه ها براساس اندازه گیری ظرفیت ترکیبی آنالیت با یک واکنشگر استاندارد استوارند. در روشهای کولن سنجی، واکنشگر، الکترونها و محلول استاندارد، یک جریان ثابت با بزرگی معلوم است. الکترونها (از طریق جریان ثابت) به آنالیت یا گونه دیگری که بلافاصله با آنالیت واکنش می دهد، اضافه می شود تا اینکه نقطه پایانی فرا رسد. در این نقطه برقکافت قطع می گردد. سپس مقدار آنالیت از بزرگی جریان و زمان مورد نیاز برای کامل شدن تیتراسیون تعیین می شود. بزرگی جریان به آمپر مشابه مولاریته محلول استاندارد و اندازه گیری زمان مانند اندازه گیری حجم در تیتراسنجی معمولی است.

۱۹-۳. شرایط بازدهی جریان

یک شرط اساسی برای تمام روشهای کولن سنجی، بازدهی جریان ۱۰۰٪ است؛ یعنی، هر فاراده الکتروسیته باید باعث یک هم ارز تغییر شیمیایی در آنالیت شود. توجه کنید که بازدهی جریان ۱۰۰٪ می تواند بدون رسوب دادن مستقیم آنالیت در انتقال الکتروودن در یک الکتروود به دست آید. مثلاً، یونهای کلرید به سهولت به روش کولن سنجی پتانسیل پایی یا با تیتراسیون کولن سنجی با تولید یون نقره در آند نقره ای تعیین می شود. سپس این یونها با آنالیت ترکیب می شوند تا رسوب نقره کلرید را تشکیل دهند. مقدار الکتروسیته مورد نیاز برای کامل شدن تشکیل نقره کلرید به عنوان یک پارامتر تجزیه ای به کار می رود. در این مورد، بازدهی جریان ۱۰۰٪ حاصل می شود، زیرا علی رغم اینکه یونهای کلرید مستقیماً در سطح الکتروود واکنش

در تیتراسیون کولن سنجی، الکترونها واکنشگرند.

یک هم ارز تغییر شیمیایی، تغییری است که متناظر با ۱ مول الکترون است. لذا، برای دو نیم واکنش در مثال ۱۹-۲، یک هم ارز تغییر شیمیایی شامل ۱/۲ مول Cu و ۱/۴ مول O_2 است.

نمی دهند، تعداد مولهای الکترون دقیقاً برابر تعداد مولهای یون کلرید در نمونه است.

۱۹-۴. کولن سنجی با پتانسیل کنترل شده

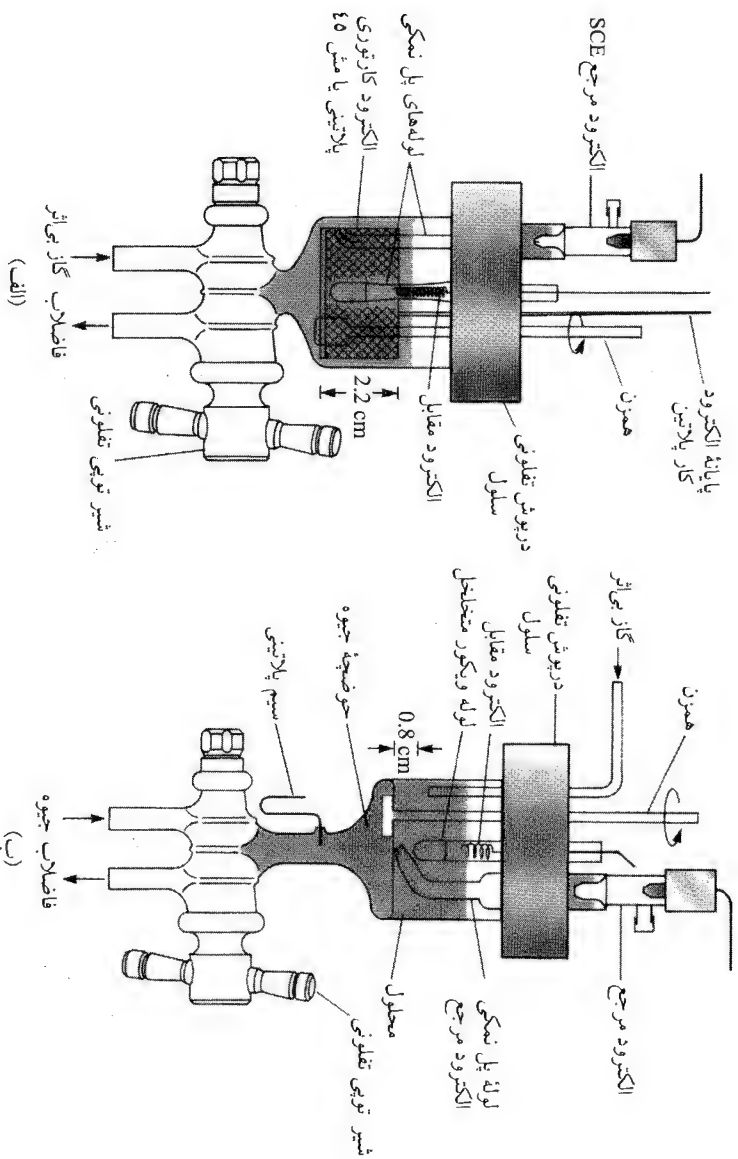
در کولن سنجی با پتانسیل کنترل شده، پتانسیل الکتروود کار چنان سطحی ثابت نگه داشته می شود که تنها آنالیت مسئول رسانش بار در عرض سطح مشترک محلول / الکتروود است. سپس تعداد کولنهای مورد نیاز برای تبدیل آنالیت به محصولات و اکشن آن با ثبت و انتگرال گیری از منحنی جریان در برابر زمان طی برقکافت تعیین می شود.

دستگاهوری

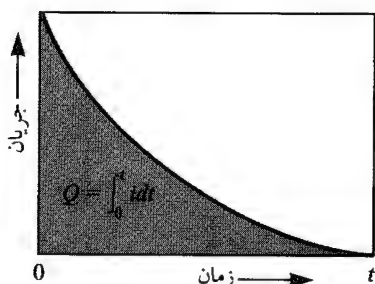
دستگاهوری کولن سنجی پتانسیل پایی متشکل است از یک سلول برقکافت، یک پتانسیل پای و یک وسیله برای تعیین تعداد کولنهای مصرف شده توسط آنالیت.

سلولها. در شکل ۱۹-۹ دو نوع سلول که برای کولن سنجی پتانسیل پایی به کار می روند نشان داده شده است. نوع اول متشکل است از یک الکتروود کار توری پلاتینی، یک الکتروود مقابل سیم پلاتینی و یک الکترو مرجع کالومل سیر شده. الکتروود مقابل با یک پل نمکی که معمولاً حاوی همان الکتروولیت موجود در محلول مورد تجزیه است، از محلول آنالیت جدا می شود. پل برای این لازم است تا از نفوذ محصولات و اکشن تشکیل شده در الکتروود مقابل به درون محلول آنالیت و تداخل آنها جلوگیری کند. مثلاً، گاز هیدروژن یک محصول متداول در یک الکتروود مقابل کاتدی است. در صورتی که این گونه به طور فیزیکی با پل نمکی از محلول آنالیت جدا نشود، مستقیماً با بسیاری از آنالیتهایی که توسط اکسایش در آند کار تعیین می شوند، واکنش می دهد. نوع دوم سلول نشان داده شده در شکل ۱۹-۹ ب، یک نوع حوضچه جیوه ای است. یک کاتد جیوه ای به ویژه برای جداسازی عناصر به سهولت کاهش پذیر به عنوان یک مرحله مقدماتی در تجزیه مفید است. علاوه بر این، کاربرد قابل توجهی برای تعیین کولن سنجی چند کاتیون فلزی که فلزات حل پذیری در جیوه تشکیل می دهند، پیدا کرده است. در این کاربردها، به علت آثار اضافه و لتاژ زیاد هیدروژن روی جیوه، حتی در پتانسیلهای اعمال شده بالا، هیدروژن ناچیزی تولید می شود یا اصلاً تولید نمی گردد. یک سلول کولن سنجی مانند آنچه که در شکل ۱۹-۹ ب نشان داده شده است نیز برای تعیین کولن سنجی برخی از انواع ترکیبات آلی مفید است.

پتانسیل پا و کولن سنج. برای کولن سنج با پتانسیل کنترل شده، به یک پتانسیل پای با طرحی مشابه آنچه که در شکل ۱۹-۷ نشان داده شده است، نیاز است. معمولاً، پتانسیل پای خودکار شده و به ثباتی مجهز است که یک منحنی از جریان برحسب زمان مانند آنچه که در شکل ۱۹-۱۰ نشان داده شده است، در اختیار می گذارد. سپس یک انتگرال گیر جریان الکترونیکی تعداد کولنهای مورد نیاز برای کامل شدن واکنش را به دست می دهد.



شکل ۹-۱۹. سلولهای بر تکافت برای کولن سنجی پتانسیل پائین. الکترود کار: (الف) توری پلاتینی؛ (ب) حوضچه جیوه [۶]

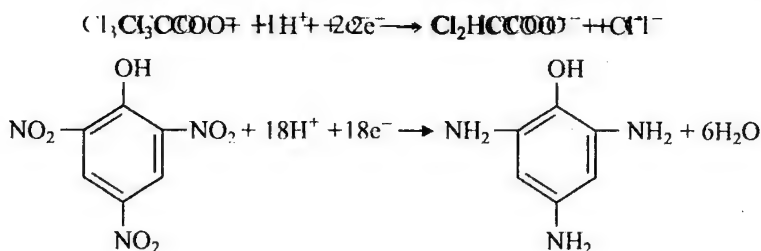


شکل ۱۹-۱۰. برای جریانی که با زمان تغییر می‌کند، مقدار بار Q در زمان t برابر مساحت زیر منحنی است.

کاربردهای کولن سنجی با پتانسیل کنترل شده

روشهای کولن سنجی با پتانسیل کنترل شده در تعیین حدود ۵۵ عنصر در ترکیبات آلی به کار رفته‌اند [۵]. جیوه بهترین کاتد است و روش برای رسوب دادن بیش از دو دوجین فلز در این الکتروود تشریح شده است. این روش کاربرد گسترده‌ای در رشته انرژی هسته‌ای برای تعیین نسبتاً عاری از مزاحم اورانیم و پلوتونیم پیدا کرده است.

کولن سنجی با پتانسیل کنترل شده همچنین امکاناتی برای تعیین الکترولیتی (و سنتز) ترکیبات آلی فراهم می‌سازد. مثلاً، تیوکلوواستیک اسید و پیکریک اسید در کاتد جیوه‌ای که پتانسیل آن به طور مناسبی کنترل شده است، به طور کمی کاهیده می‌شوند:

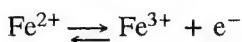


اندازه گیرهای کولن سنجی تعیین این ترکیبات را با خطای نسبی در حدود چند دهم درصد ممکن می‌سازند.

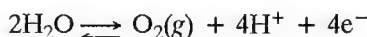
۱۹-۵. تیتراسیونهای کولن سنجی [۷]

تیتراسیونهای کولن سنجی با یک منبع جریان ثابت به نام آمپرپای انجام می‌شوند که کاهشهای در جریان سلول را حس می‌کند و با افزایش پتانسیل اعمال شده به سلول تا اینکه جریان به سطح اولیه خود باز گردانده شود، جواب می‌دهد. به علت آثار قطبش غلظتی، بازدهی جریان ۱۰۰٪ نسبت به آنالیت تنها می‌تواند با وجود اضافی زیادی از یک واکنشگر کمکی به دست آید که در

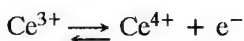
سطح الکترود اکسیده یا کاهیده شود تا محصولی تولید کند که با آنالیت واکنش دهد. مثلاً تیتراسیون کولن‌سنجی آهن (II) را در آند پلاتینی در نظر بگیرید. در شروع تیتراسیون، واکنش آندی اولیه چنین است



همچنان‌که غلظت آهن (II) کاهش می‌یابد، شرط یک جریان ثابت به افزایشی در پتانسیل سلول اعمال‌شده منجر می‌شود. به علت قطبش غلظتی، این افزایش دز پتانسیل باعث می‌شود تا پتانسیل آندی به نقطه‌های افزایش یابد که در آن تجزیه آب یک فرایند رقابتی شود:



بنابراین، مقدار الکتریسیته مورد نیاز برای کامل شدن اکسایش آهن (II) بیشتر از مقدار نظری می‌شود و بازدهی جریان کمتر از ۱۰۰٪ است. مع‌ذالک، با وارد کردن مقدار نامعلومی از سریم (III) در آغاز که در پتانسیل کمتری در مقایسه با آب اکسید می‌شود، می‌توان از کاهش بازدهی جریان جلوگیری کرد:



سریم (IV) تولیدشده در اثر هم‌زدن، به سرعت از سطح الکترود به توده محلول منتقل می‌شود و مقدار هم‌ارزی از آهن (II) را اکسید می‌کند:



حتی با اینکه تنها کسری از گونه مستقیماً در سطح الکترود اکسید می‌شود، اثر نهایی اکسایش الکتروشیمیایی آهن (II) با بازدهی جریان ۱۰۰٪ است.

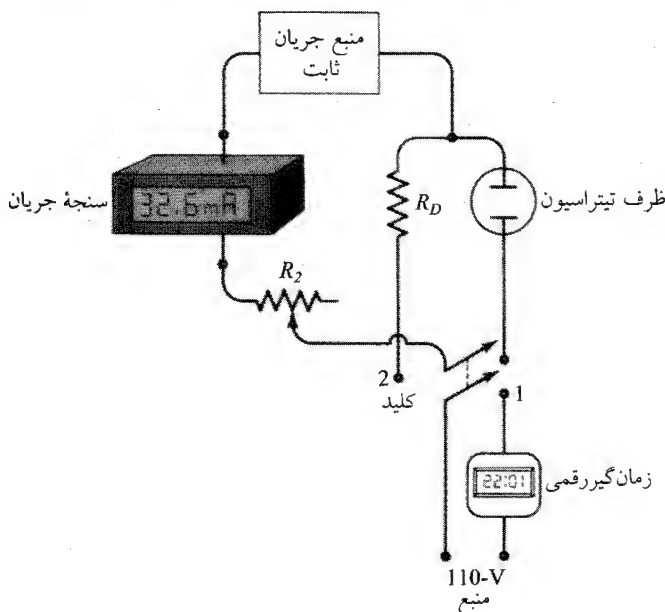
نقطه پایانی در تیتراسیونهای کولن‌سنجی

تیتراسیونهای کولن‌سنجی مانند تیتراسیونهای حجمی مشابه خود، به وسیله‌ای برای تعیین اینکه چه موقع واکنش بین آنالیت و واکنشگر کامل می‌شود، نیاز دارند. به طور کلی، نقاط پایانی تشریح‌شده در فصلهای مربوط به روشهای حجمی در تیتراسیونهای کولن‌سنجی نیز اعمال پذیرند. لذا، برای تیتراسیون آهن (II) تشریح شده در بالا، یک شناساگر اکسایش / کاهش مانند ۱، ۱۰- فنانترولین می‌تواند به کار رود؛ یا اینکه، نقطه پایانی را می‌توان به طریقه پتانسیل‌سنجی مشخص کرد. به همین نحو، یک شناساگر جذب سطحی یا یک نقطه پایانی پتانسیل‌سنجی را می‌توان در تیتراسیون کولن‌سنجی یون کلرید با یونهای نقره تولیدشده در آند نقره‌ای به کار برد.

دستگاهوری

به طوری که در شکل ۱۹-۱۱ نشان داده شده است، دستگاه لازم برای تیتراسیون کولن سنجی متشکل است از یک منبع جریان ثابت یک تا چند صد میلی آمپری، یک ظرف تیتراسیون، یک کلید، یک زمان گیر الکتریکی و یک وسیله برای کنترل جریان. حرکت کلید به موقعیت ۱، همزمان زمان گیر را روشن می کند و جریانی در سلول تیتراسیون آغاز می شود. هنگامی که کلید به موقعیت ۲ حرکت کند، برقکافت و زمان گیر متوقف می شود. با نگه داشتن کلید در این موقعیت، الکتریسته به طور پیوسته از منبع کشیده شده و از درون مقاومت کمکی R_D که مقاومت الکتریکی یکسانی با سلول دارد، عبور می کند. این آرایش ما را از عمل پیوسته منبع که به نگه داشتن جریان در سطحی ثابت کمک می کند، مطمئن می سازد.

منبع جریان ثابت برای تیتراسیون کولن سنجی اغلب یک آمپرپای، یعنی یک وسیله الکترونیکی است که قادر است یک جریان ۲۰۰ میلی آمپری یا بیشتر را که تا چند دهم درصد ثابت است، ثابت نگه دارد. آمپرپای را می توان از چند فروشنده دستگاه خریداری کرد. یک منبع به مراتب ارزاتری را که جریانهای نسبتاً ثابتی تولید می کند می توان از چند باتری مخصوص کار سنگین که به طور سری متصل شده اند و پتانسیل خروجی ۱۰۰ تا ۳۰۰ ولتی به دست می دهند، به سادگی ساخت. این خروجی به سلولی اعمال می شود که با مقاومتی که مقاومت آن نسبت به مقاومت سلول بزرگ است، به طور سری متصل است. در این صورت تغییرات کوچک در رسانایی سلول اثر ناچیزی بر جریان در مقاومت و سلول دارد.



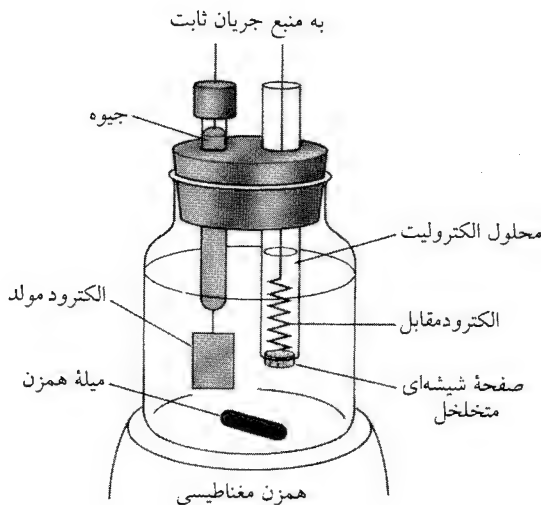
شکل ۱۹-۱۱. نمودار دستگاه تیتراسیون کولن سنج

یک ساعت الکتریکی معمولی که با موتور کار می‌کند برای اندازه‌گیری زمان بر قکافت رضایت بخش نیست، زیرا دستگاه پرخندهٔ چنین وسیله‌ای تمایل دارد تا هنگام توقف جلو و هنگام شروع عقب بیفتد. زمان‌گیر الکترونیکی رقمی این مشکل را برطرف می‌کند.

سلولها برای تیتراسیون کولنسنجی. شکل ۱۹-۱۲ یک سلول تیتراسیون کولنسنجی نوعی متشکل از یک الکتروود مولد برای تولید واکنشگر و یک الکتروود مقابل برای تکمیل مدار را به نمایش می‌گذارد. الکتروود مولد که معمولاً یک مربع مستطیل، یک پیچک سیمی یا یک استوانهٔ توری پلاتینی است، مساحت سطح نسبتاً بزرگی دارد تا آثار قطبش را به حداقل برساند. الکتروود مقابل معمولاً با یک صفحهٔ متخلخل یا محیط متخلخل دیگری از محیط واکنش جدا شده است تا از مزاحمت محصولات واکنش حاصل از این الکتروود جلوگیری کند.

مقایسهٔ تیتراسیونهای متداول و کولنسنجی

اجزای سازندهٔ مختلف تیتراکننده در شکل ۱۹-۱۱ همتای واکنشگرها و دستگاه مورد نیاز برای تیتراسیون حجمی هستند. منبع جریان ثابت با بزرگی معلوم همان وظیفهٔ محلول استاندارد در روش حجمسنجی را دارد. زمان‌گیر الکترونیکی و کلید به ترتیب متناظر بورت و شیر هستند. در آغاز تیتراسیون کولنسنجی، الکتروسیسته از درون سلول برای زمانهای نسبتاً طولانی عبور می‌کند، ولی با نزدیک شدن به هم‌ارزی شیمیایی، فواصل زمانی کوتاhter و کوتاhter می‌شود. توجه کنید که این مراحل مانند عمل بورت در یک تیتراسیون معمولی است.



شکل ۱۹-۱۲. سلول تیتراسیون کولنسنجی نوعی

تیتراسیون کولن سنجی چند مزیت عمده را در مقایسه با روش حجم سنجی متداول عرضه می‌کند. مهمترین آنها حذف مسائل مربوط به تهیه، استاندارد کردن و نگهداری محلولهای استاندارد است. این مزیت به‌ویژه برای واکنشگرهای تغییرپذیر مانند کلر، برم و یون تیتان (III) مهم است که به‌طور قابل توجهی در محلول آبی ناپایدارند و این امر کاربرد آنها را به‌عنوان واکنشگرهای حجم سنجی به‌شدت محدود می‌کند. در مقابل، کاربرد آنها در تعیین کولن سنجی ساده است، زیرا به محض تولید، مصرف می‌شوند.

صحت و دقت روشهای کولن سنجی با روشهای حجم سنجی قابل مقایسه است.

روشهای کولن سنجی همچنین هنگامی که قرار است مقادیر کمی از آنالیت تیترا شوند، برتری دارند، زیرا مقادیر کم واکنشگر به‌سهولت و با دقت با انتخاب مناسب جریان تولید می‌شوند. در مقابل، استفاده از محلولهای خیلی رقیق و اندازه‌گیری صحیح حجمهای کوچک در بهترین حالت نیز نامناسب است.

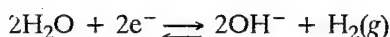
مزیت دیگر تیتراسیون کولن سنجی این است که یک منبع جریان ثابت تک واکنشگرها را برای تیتراسیونهای رسوبی، تشکیل کمپلکس، خنثی‌سازی یا اکسایش/کاهش در اختیار می‌گذارد. در نهایت، از آنجا که کنترل جریان ساده‌تر از کنترل جریان مایع است، تیتراسیونهای کولن سنجی با سهولت بیشتری خودکار می‌شوند.

صحت و دقت اندازه‌گیریهای جریان-زمان لازم برای یک تیتراسیون کولن سنجی قابل مقایسه یا بیشتر از صحت و دقت اندازه‌گیریهای حجم / مولاریته یک روش حجم سنجی متناظر معمولی است، به‌ویژه هنگامی که مقادیر کوچک واکنشگر درگیر باشد. هنگامی که صحت یک تیتراسیون با حساسیت نقطه پایانی محدود شود، دو روش تیتراسیون صحت یکسانی دارند.

کاربرد تیتراسیونهای کولن سنجی

تیتراسیونهای کولن سنجی برای انواع مختلف واکنشهای حجمی به‌کار رفته‌اند [۸]. کاربردهای برگزیده در این بخش تشریح می‌شود.

تیتراسیونهای خنثی‌شدن. یون هیدروکسید را می‌توان در سطح یک کاتد پلاتینی فرو رفته در محلول اسید آنالیت تولید کرد:



آند پلاتینی باید با یک دیافراگم مجزا شود تا مزاحمت بالقوه یونهای هیدروژن تولیدشده با اکسایش آندی آب را حذف کند. به روشی ساده‌تر، یک سیم نقره‌ای را می‌توان جایگزین آند

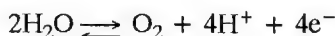
پلاتینی کرد، مشروط بر اینکه یونهای کلرید یا برمید به محلول آنالیت اضافه شود. در این صورت واکنش آندی خواهد بود



نقره برمید مزاحم واکنش خنثی شدن نمی شود.

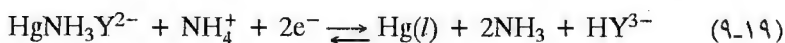
تیتراسیون کولن سنجی اسیدها کمتر از روشهای حجم سنجی تحت تأثیر خطای کربنات قرار می گیرد (بخش ۱۲ الف - ۳). تنها اقدام لازم برای جلوگیری از این خطا حذف کربن دیوکسید با جوشاندن حلال یا با حساب دهی یک گاز بی اثر مانند نیتروژن از درون محلول برای مدتی کوتاه است.

یونهای هیدروژن تولید شده در سطح آند پلاتینی را می توان برای تیتراسیون کولن سنجی بازهای قوی و همچنین ضعیف به کار برد:



در اینجا، کاتد باید از محلول آنالیت جدا شود تا از مزاحمت یون هیدروکسید جلوگیری کند.

واکنشهای رسوبی و تشکیل کمپلکس. تیتراسیونهای کولن سنجی با EDTA توسط کاهش کی لیت آمین جیوه (II) EDTA در کاتد جیوه انجام می شود:



از آنجا که کی لیت جیوه پایدارتر از کمپلکسهای مربوط به کاتیونهایی مانند کلسیم، روی، سرب و یا مس است، کمپلکس شدن این یونها تنها بعد از اینکه لیگاند توسط فرایند الکتروکاتود آزاد شود، روی می دهد.

به طوری که در جدول ۱۹-۳ نشان داده شده است، چند واکنشگر رسوبی را می توان به طریق کولن سنجی تولید کرد. متداولترین اینها یون نقره است که در آند نقره ای تولید می شود.

تیتراسیونهای اکسایش / کاهش. جدول ۱۹-۴ نشان می دهد که تعدادی از واکنشگرهای اکساکاهشی را می توان به طریق کولن سنجی تولید کرد. به ویژه برم که تولید کولن سنجی آن اساس تعداد زیادی از روشهای کولن سنجی را تشکیل می دهد قابل توجه است. همچنین واکنشگرهایی که به علت ناپایداری محلولهای آنها نمی توانند در تجزیه های حجمی متداول به کار روند قابل توجه اند؛ مثالهای نوعی عبارت اند از نقره (II)، منگنز (III)، و کمپلکس کلرید مس (I).

جدول ۳-۱۹ جمع‌بندی تیتراسیونهای کولن‌سنجی شامل واکنشهای خنثی‌شدن، رسوبی و تشکیل کمپلکس

واکنش تجزیه‌ای ثانویه	واکنش الکتروود مولد	گونه مورد تعیین
$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^- + \text{H}_2$	اسیدها
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	بازها
$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}, \text{etc}$	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	Cl^- , Br^- , I^-
$\text{Ag}^+ + \text{RSH} \rightleftharpoons \text{AgSR(s)} + \text{H}^+$	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	مرکاپتانها
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}), \text{etc}$	$2\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	Cl^- , Br^- , I^-
$3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2\text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$		Zn^{2+}
$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2(\text{s})$		
$\text{HY}^{3-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+, \text{etc}$	معادله ۹-۱۹ را ببینید	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}

جدول ۴-۱۹ جمع‌بندی تیتراسیونهای کولن‌سنجی شامل واکنشهای اکسایش / کاهش

واکنشگر واکنش الکتروود مولد	حجم مورد اندازه‌گیری
$2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$	I^- , Ti(II) , U(IV) , Sb(III) , As(III)
	NH_2OH , N_2H_4 , NH_3 , SCN^- , فنول، آنیلین
	گاز خردل، مرکاپتانها، ۸-هیدروکسی کینولین، اولفینها
$2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	I^- , As(III) , استیرن، اسیدهای چرب
$2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sb(III) , As(III) , اسکورییک اسید
$\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + \text{e}^-$	Fe(CN)_6^{4-} , I^- , As(III) , U(IV) , Ti(III) , Fe(II)
$\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$	As(III) , Fe(II) , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
$\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + \text{e}^-$	As(III) , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, V(IV) , Ce(III)
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	Ce(IV) , V(V) , Mn(VII) , Cr(VI)
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	U(VI) , Ce(IV) , V(V) , Fe(III)
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}_3^{2-}$	IO_3^- , Cr(VI) , V(V)
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	Ce(IV) , Cr(VI)

تیتراکننده های کولن سنجی خودکار

تعدادی از سازندگان دستگاه، تیتراکننده های کولن سنجی خودکاری عرضه می کنند که اکثراً نقطه پایانی پتانسیل سنجی را به کار می گیرند. برخی از این دستگاهها چند منظوره اند و می توانند برای تعیین تعداد زیادی از گونه ها به کار روند. برخی دیگر برای تجزیه خاصی طراحی شده اند. دستگاههای نوعی که برای نوع خاصی از تجزیه طراحی شده اند عبارت اند از تیتراکننده های کلرید که در آنها یون نقره به طور کولن سنجی تولید می شود؛ کنترل کننده های گوگرد دیوکسید که در آنها برم تولید شده در آن، آنالیت را به یون سولفات اکسید می کند؛ کنترل کننده های کربن دیوکسید که در آنها گاز جذب شده در مونواتانول آمین با باز تولید شده به طریق کولن سنجی تیترا می شود؛ و تیتراکننده های آب که در آنها واکنشگر کارل فیشر (نکته ۱۷-۱ را ببینید) به طریق الکتروود آنالیتیکی تولید می شود.

۱۹.۵. سؤالات و مسائل

توجه: داده های عددی غلظتهای تجزیه ای مولارند که در آنها فرمول کامل یک گونه داده شده است. غلظتهای تعادلی مولار برای گونه ها به صورت یونها داده شده است.

۱۹-۱. تفاوت بین موارد زیر را به اختصار شرح دهید.

* (الف) قطبش غلظتی و قطبش سینتیکی

(ب) آمپر پای و پتانسیل پای

* (ج) یک کولن و یک فاراده

(د) الکتروود کار و الکتروود مقابل

* (ه) مدار برقکافت و مدار کنترل برای روشهای با پتانسیل کنترل شده

۱۹-۲. موارد زیر را به اختصار تعریف کنید.

* (الف) چگالی جریان

(ب) پتانسیل اهمی

* (ج) تیتراسیون کولن سنجی

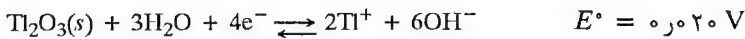
(د) برقکافت با پتانسیل کنترل شده

* (ه) بازدهی جریان

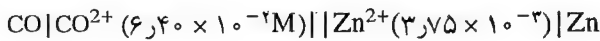
(و) اضافه ولتاژ

* ۱۹-۳. سه مکانیسم مسئول برای انتقال گونه های حل شده به و از سطح الکتروود را شرح دهید.

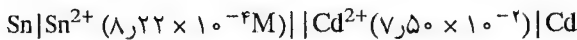
- ۴-۱۹. چگونه وجود جریان بر پتانسیل سلول الکتروشیمیایی اثر می‌گذارد؟
- *۵-۱۹. وجه تشابه قطبش غلظتی و قطبش سینتیکی در چیست؟ چه تفاوتی با یکدیگر دارند؟
- ۶-۱۹. چه متغیرهای تجربی بر قطبش غلظتی در سلول الکتروشیمیایی تأثیر می‌گذارند؟
- *۷-۱۹. شرایطی را که به قطبش سینتیکی در یک سلول الکتروشیمیایی کمک می‌کنند شرح دهید.
- ۸-۱۹. چه تفاوت‌هایی بین روشهای الکترووزنی و کولن‌سنجی با روشهای پتانسیل‌سنجی وجود دارد؟
- *۹-۱۹. سه عامل را که بر مشخصات فیزیکی یک رسوب الکترولیتی تأثیر می‌گذارند مشخص کنید.
- ۱۰-۱۹. منظور از واقطنده کاتد چیست؟
- *۱۱-۱۹. وظیفه (الف) آمپر پای و (ب) پتانسیل پای چیست؟
- ۱۲-۱۹. بین کولن‌سنجی آمپر پای و کولن‌سنجی پتانسیل پای تفاوت قائل شوید.
- *۱۳-۱۹. چرا معمولاً لازم است که الکتروود کار از الکتروود مقابل در یک تجزیه کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل شده، مجزا شود؟
- ۱۴-۱۹. چرا در تیتراسیون کولن‌سنجی همیشه به یک الکتروولیت کمکی نیاز است؟
- ۱۵-۱۹. تعداد کاتیونهای کاهیده در هر ثانیه در سطح کاتد یک سلول الکتروشیمیایی را که در $A \times 20$ میلی‌کارد می‌کند و یونهای زیر درگیرند، محاسبه کنید.
- (الف) تک‌والانسی
- * (ب) دو‌والانسی
- (ج) سه‌والانسی
- ۱۶-۱۹. پتانسیل نظری لازم برای شروع رسوبگیری را در موارد زیر محاسبه کنید.
- * (الف) مس از محلولی که $M \times 150$ به نسبت به Cu^{2+} است و تا $pH = 3.00$ بافری شده است. اکسیژن در آن در 100 جو آزاد می‌شود.
- (ب) قلع از محلولی که $M \times 120$ به نسبت به Sn^{2+} است و تا $pH = 4.00$ بافری شده است. اکسیژن در آن در 770 تور آزاد می‌شود.
- * (ج) نقره برمید روی آن نقره از محلولی که $M \times 864$ به نسبت به Br^- است و تا $pH = 3.40$ بافری شده است. هیدروژن در کاتد در 765 تور آزاد می‌شود.
- (د) Tl_2O_3 از محلولی که $M \times 10^{-3} \times 400$ به نسبت به Tl^+ است و تا $pH = 8.00$ بافری شده است. محلول همچنین $M \times 100$ به نسبت به Cu^{2+} است که به عنوان واقطنده کاتد عمل می‌کند. برای فرایند



*۱۷-۱۹. پتانسیل آغازی لازم برای جریان 0.078 V - آمپری در سلول زیر را اگر مقاومت آن 500Ω باشد، محاسبه کنید.



۱۸-۱۹. مقاومت سلول زیر 395Ω است.



پتانسیل آغازی لازم برای جریان 0.072 V - آمپری در این سلول را محاسبه کنید.
 *۱۹-۱۹. در نظر است مس از محلولی که 0.200 M نسبت به Cu(II) است و تا $\text{pH} = 4.00$ بافری شده است، رسوب داده شود. اکسیژن در آند و فشار جزئی 740 تور آزاد می شود. مقاومت سلول 360Ω و دما 25°C است، محاسبه کنید.
 (الف) پتانسیل نظری لازم برای شروع به رسوب کردن مس از این محلول را
 (ب) افت IR مربوط به جریان 0.10 - آمپری در این سلول را
 (ج) پتانسیل آغازی را در صورتی که اضافه ولتاژ اکسیژن در اینجا شرایط 0.05 V باشد.

(د) پتانسیل سلول را زمانی که $[\text{Cu}^{2+}]$ برابر $10^{-6} \times 800$ باشد؛ فرض کنید که افت IR و اضافه ولتاژ اکسیژن بدن تغییر باقی می ماند.

*۲۰-۱۹. در نظر است نیکل روی کاتد پلاتینی (مساحت برابر است با 120 cm^2) از محلولی که 0.200 M نسبت به Ni^{2+} است و تا $\text{pH} = 2.00$ بافری شده است، رسوب داده شود. اکسیژن در فشار جزئی 100 جو در آند پلاتینی با مساحت 80 cm^2 آزاد می شود. مقاومت سلول 315Ω و دما 25°C است محاسبه کنید.

(الف) پتانسیل نظری لازم برای شروع به رسوب کردن نیکل را
 (ب) افت IR برای جریان 0.10 - آمپری را
 (ج) چگالی جریان در آند و کاتد را
 (د) پتانسیل اعمال شده اولیه را، در صورتی که اضافه ولتاژ اکسیژن روی پلاتین در این شرایط حدود 0.052 V باشد.

(ه) پتانسیل اعمال شده را هنگامی که غلظت نیکل به $10^{-4} \text{ M} \times 200$ کاهش داده شود (فرض کنید که تمام متغیرها بجز $[\text{Ni}^{2+}]$ ثابت می ماند).

*۲۱-۱۹. در نظر است نقره از محلولی که 0.150 M نسبت به Ag(CN)_2^{-} ، 0.320 M نسبت به KCN است و تا $\text{pH} = 10.00$ بافری شده است، رسوب داده شود. اکسیژن در آند

در فشار جزئی ۱۰۰ جو آزاد می‌شود. مقاومت سلول 2.90Ω و دما 25°C است. محاسبه کنید.

(الف) پتانسیل نظری لازم برای شروع به رسوب کردن نقره از این محلول را

(ب) افت IR مربوط به جریان ۱۲۰۰ - آمپری را

(ج) پتانسیل اعمال شده اولیه را در صورتی که اضافه ولتاژ O_2 ، $V = 0.80$ باشد.

(د) پتانسیل اعمال شده را هنگامی که $[Ag(CN)_2^-] = 10^{-5} M \times 1000$ باشد؛

فرض کنید تغییری در افت IR و اضافه ولتاژ O_2 روی نمی‌دهد.

۲۲-۱۹. محلولی $0.150 M$ نسبت به Co^{2+} و $0.0750 M$ نسبت به Cd^{2+} است. محاسبه کنید

(الف) غلظت Co^{2+} در محلول را هنگامی که ابتدا کادمیم شروع به رسوب کردن می‌کند.

(ب) پتانسیل کاتد لازم برای کاهش غلظت Co^{2+} به $1 \times 10^{-5} M$ را

* ۲۳-۱۹. محلولی $0.0500 M$ نسبت به BiO^+ و $0.0400 M$ نسبت به Co^{2+} و pH آن برابر 2.50 است.

(الف) غلظت کاتیونی که آسانتر کاهیده می‌شود در آغاز رسوب دادن کاتیونی که مشکندر کاهیده می‌شود چیست؟

(ب) هنگامی که غلظت گونه‌ای که آسانتر کاهیده می‌شود به $1 \times 10^{-6} M \times 1000$ برسد، پتانسیل چه خواهد بود؟

۲۴-۱۹. تجزیه الکترووژی شامل کنترل پتانسیل کاتد به عنوان وسیله‌ای برای جداسازی Bi^{3+} و Sn^{2+} در محلولی پیشنهاد شده است که $0.200 M$ نسبت به هریک از دو یون است و تا $pH = 1.50$ بافری شده است.

(الف) پتانسیل نظری کاتد را در آغاز رسوب دادن یونی که سهلتر کاهیده می‌شود محاسبه کنید.

(ب) غلظت باقیمانده گونه‌ای را که سهلتر کاهیده می‌شود در شروع به رسوب کردن گونه‌ای که دیرتر کاهید می‌شود محاسبه کنید.

(ج) گسترده‌ای (نسبت به SCE) پیشنهاد کنید، اگر وجود داشته باشد، که در آن پتانسیل کاتد باید نگه داشته شود؛ غلظت باقیمانده کمتر از $10^{-6} M$ را به عنوان حذف کمی در نظر بگیرید.

* ۲۵-۱۹. یونهای هالید را می‌توان روی آند نقره‌ای بر طبق واکنش زیر رسوب داد



(الف) اگر $1 \times 10^{-5} M \times 1000$ به عنوان معیاری برای حذف کمی در نظر گرفته شود، آیا

با کنترل کردن پتانسیل آند در محلولی که در آغاز 0.25 M نسبت به هر یک از یونهاست، از دیدگاه نظری می توان Br^- را از I^- جدا کرد؟

(ب) آیا جداسازی I^- و Cl^- از دیدگاه نظری در محلولی که 0.25 M نسبت به هر یک از یونهاست، عملی است؟

(ج) در صورتی که جداسازی در (الف) یا (ب) عملی باشد، چه گستره‌ای از پتانسیل آند (نسبت به SCE) را باید به کار برد؟

۲۶-۱۹. محلولی 0.100 M نسبت به هر یک از دو کاتیون کاهش پذیر A و B است. خارج کردن گونه آسانتر کاهش پذیر (A) هنگامی کامل فرض می شود که $[A]$ به $10^{-5} \times 10^{-5}\text{ M}$ کاهش داده شود. چه حداقل تفاوتی در پتانسیل الکترودهای استاندارد جداسازی A را بدون مزاحمت از B ممکن می سازد، در صورتی که شرایط زیر برقرار باشد.

	A	B
(الف)*	تک والانسی است	تک والانسی است
(ب)	دو والانسی است	تک والانسی است
(ج)*	سه والانسی است	تک والانسی است
(د)	تک والانسی است	دو والانسی است
(ه)*	دو والانسی است	دو والانسی است
(و)	سه والانسی است	دو والانسی است
(ز)*	تک والانسی است	سه والانسی است
(ح)	دو والانسی است	سه والانسی است
(ط)*	سه والانسی است	سه والانسی است

* ۲۷-۱۹. زمان لازم برای جریان ثابت 0.961 A آمپری را که 0.500 g از Co(II) را به صورت های زیر رسوب دهد محاسبه کنید.

(الف) کبالت عنصری روی سطح یک کاتد
(ب) Co_3O_4 روی یک آند

۲۸-۱۹. زمان لازم برای جریان ثابت 0.20 A آمپری را جهت رسوب دادن 0.500 g از هر یک از اجسام زیر محاسبه کنید.

(الف) Tl(III) به صورت عنصر روی کاتد
(ب) Tl(I) به صورت Tl_2O_3 روی آند

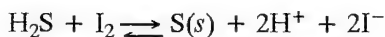
(ج) $Ti(I)$ به صورت عنصر روی کاتد

*۲۹-۱۹. نمونه ۱۵۱۶ گرمی از یک اسید خالص با یون هیدروکسید تولید شده در ۵ دقیقه و ۲۴ ثانیه توسط جریان ثابت ۴۰۱ گرم آمپری خنثی شد. وزن هم ارز اسید را محاسبه کنید (وزن اسید را که حاوی ۱ مول پروتون تیترویدر است).

۱۹-۳۰. غظت CN^- ، 10.0 mL از یک محلول آب فلزکاری با تیتراسیون با یون هیدروژنی که به طریقه الکترولیتی تولید شده است تا نقطه پایانی نارنجی متیل تعیین شد. تغییر رنگ بعد از ۳ دقیقه و ۲۲ ثانیه با جریان ۴۳۴ میلی آمپری مشاهده شد. تعداد گرمهای $NaCN$ را در هر لیتر محلول محاسبه کنید.

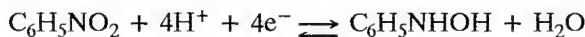
*۳۱-۱۹. مقداری اضافی از $HgNH_3Y^{2-}$ به داخل 250.0 mL آب چاه اضافه می شود. در صورتی که $EDTA$ مورد نیاز برای تیتراسیون در یک کاتد جیوه ای (معادله ۱۹-۹) در ۲۰۲ دقیقه با جریان ثابت 316 mA تولید شود، منحنی آب را بر حسب $CaCO_3 \text{ ppm}$ بیان کنید.

۳۲-۱۹. یدی که به طریقه الکترولیتی تولید شد، برای تعیین مقدار H_2S در 10.0 mL آب شور مزه به کار رفت. بعد از افزایش اضافی KI ، تیتراسیون به جریان ثابت 3632 mA برای ۱۰۱۲ دقیقه نیاز داشت. واکنش به صورت زیر است



نتایج تجزیه را بر حسب $H_2S \text{ ppm}$ بیان کنید.

*۳۳-۱۹. نیتروبنزن در 210 mg یک مخلوط آلی در یک پتانسیل ثابت 0.96 V - ولتی (نسبت به SCE) که به کاتد جیوه اعمال شد، به فنیل هیدروکسیل آمین کاهش یافت:



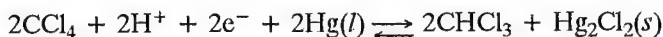
نمونه در 100 mL متانول حل شد؛ بعد از برقکافت برای ۳۰ دقیقه، واکنش کامل به نظر رسید. یک کولن سنج الکترونیکی به طور سری با سلول نشان داد که کاهش به $26.74^\circ C$ نیاز دارد. درصد $C_6H_5NO_2$ در نمونه را محاسبه کنید.

۱۹-۳۴. میزان فنول آب خارج شده از یک کوره کک سازی با تجزیه کولن سنجی تعیین شد. یک نمونه ۱۰۰ میلی گرمی کمی اسیدی و مقداری اضافی از KBr اضافه شد. تولید Br_2 برای واکنش زیر



به جریان پایای ۳۱۳ گرم آمپری برای ۷ دقیقه و ۳۳ ثانیه نیاز داشت. نتایج این تجزیه

را برحسب قسمتهای C_6H_5OH در میلیون قسمت آب بیان کنید. (فرض کنید که چگالی آب 1.00 g/mL است.)
 *۳۵-۱۹ در پتانسیل $V - 1.0$ (نسبت به SCE)، CCl_4 در متانول به $CHCl_3$ در کاتد جیوه کاهشده می شود:



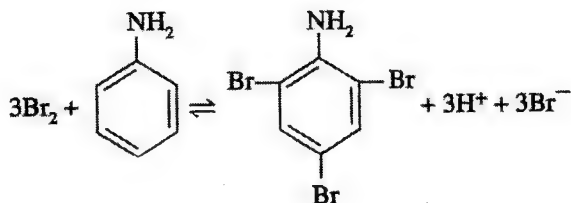
در $V - 1.80$ ، $CHCl_3$ باز واکنش می کند تا CH_4 را به دست دهد:



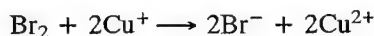
نمونه 750°C گرمی حاوی CCl_4 ، $CHCl_3$ و یک گونه آلی بی اثر در متانول حل و در $V - 1.0$ برقکافت شد تا جریان به صفر رسید. یک کولن سنج نشان داد که به 1163°C برای کامل شدن واکنش نیاز است. پتانسیل کاتد در $V - 1.8$ تنظیم شد. کامل شدن تیتراسیون در این پتانسیل به 686°C اضافی نیاز دارد. درصد CCl_4 و $CHCl_3$ در مخلوط را محاسبه کنید.

۳۶-۱۹. نمونه 1309°C گرمی حاوی تنها $CHCl_3$ و CH_2Cl_2 در متانول حل و در یک سلول حاوی کاتد جیوه ای برقکافت شد؛ پتانسیل کاتد در $V - 1.80$ (نسبت به SCE) نگه داشته شد. هر دو ترکیب به CH_4 کاهش شدند (۳۵-۱۹) را برای واکنش ببینید). در صورتی که کامل شدن کاهش به 3067°C نیاز داشته باشد، درصد $CHCl_3$ و CH_2Cl_2 را محاسبه کنید.

*۳۷-۱۹. مقادیر ناچیز $C_6H_5NH_2$ را می توان با واکنش با مقدار اضافی از Br_2 که به طریقه الکترولیتی تولید می شود، تعیین کرد:



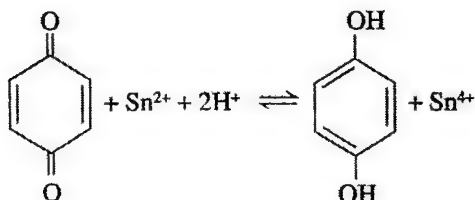
سپس قطبیت الکتروود کار معکوس و Br_2 اضافی با تیتراسیون کولن سنجی شامل تولید $Cu(I)$ تعیین می شود:



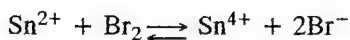
مقادیر مناسبی از KBr و CuSO_4 به نمونه ۲۵ میلی لیتری حاوی اتیلن اضافه می گردد. با توجه به داده های زیر، تعداد میکروگرماهای $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ را در نمونه محاسبه کنید:

الکتروود کار به صورت	زمان تولید با جریان ثابت
زیر عمل می کند	۱۵۱ mA, min
آند	۳٫۷۶
کاتد	۰٫۲۷۰

۳۸-۱۹. کینون را می توان با Sn(II) اضافی که به طریقه الکترولیتی تولید می شود، به هیدروکینون کاهش داد:



سپس قطبیت الکتروود کار معکوس و Sn(II) اضافی با Br_2 که در یک تیتراسیون کولن سنجی تولید می شود، اکسید می گردد:



مقادیر مناسبی از SnCl_4 و KBr به ۵۰۰ mL از نمونه اضافه می شود. با توجه به داده های زیر، وزن $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ در نمونه را محاسبه کنید.

الکتروود کار به صورت	زمان تولید با جریان ثابت
زیر عمل می کند	۱۰۶۲ mA, min
کاتد	۸٫۳۴
آند	۰٫۶۹۱

مراجع

- Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds. New York: Marcel Dekker, 1984.
2. J. A. Page, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 5-184 to 5-186. New York: McGraw-Hill, 1963.
3. J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta.*, **1948**, 2, 590.
4. E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D. New York: Elsevier Scientific, 1975; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Chapter 12. New York: Wiley, 1982; D. J. Carran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., pp. 539-568. New York: Marcel Dekker, 1984.
5. J. E. Harrar, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Vol. 8. New York: Marcel Dekker, 1975; E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D, Chapter XV. New York: Elsevier, 1975.
6. J. E. Harrar and C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.*, **1973**, 45, 57. copyright 1973 American Chemical Society.
7. D. J. Curran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., Chapter 20. New York: Marcel Dekker, 1984.
8. E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D, Chapters XVIII to XXIV. New York: Elsevier, 1975; J. T. Stock, *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 1R and **1980**, 52, 1R.

مقدمه‌ای بر روشهای طیف‌بینی تجزیه

روشهای طیف‌بینی تجزیه براساس اندازه‌گیری تابش الکترومغناطیسی تولید یا جذب‌شده توسط آنالیتها استوارند [۱]. روشهای نشری از تابش تولیدشده هنگامی که یک آنالیت در معرض انرژی الکتریکی یا گرمایی قرار می‌گیرد، سود می‌جویند. روشهای فلوئورسانی نیز براساس تابش نشرشده توسط یک آنالیت استوارند. مع‌ذالک، در فلوئورسانی، تابش نشرشده با قرارگرفتن نمونه در معرض باریکه‌ای از تابش الکترومغناطیسی حاصل از یک لامپ تولید می‌شود. در مقابل، روشهای جذبی بر اساس کاهش در توان (تضعیف) باریکه‌ای از تابش الکترومغناطیسی در نتیجهٔ برهم‌کنش آن با آنالیت استوارند.

یک باریکه از تابش هنگامی تضعیف می‌شود که شدت یا توان آن کاهش یابد.

روشهای طیف‌بینی همچنین برطبق ناحیهٔ طیف الکترومغناطیسی رده‌بندی می‌شوند. این نواحی عبارت‌اند از اشعهٔ ایکس، فرابنفش، مرئی، زیرقرمز، میکروموج و فرکانس رادیویی. از نظر تاریخی، روشهای طیف‌بینی اولیه به استفاده از تابش مرئی محدود بودند و به این دلیل روشهای نوری نامیده می‌شوند. مع‌ذالک، علی‌رغم این واقعیت که اعصاب بینایی انسان به تابش فرابنفش و زیرقرمز حساس نیست ولی به علت تشابه دستگاهوری، روشهایی را که از این تابشها استفاده می‌کنند، روشهای نوری می‌نامند. در این کتاب عمدتاً به روشهای مبتنی بر تابش فرابنفش / مرئی می‌پردازیم و گهگاه به روشهای طیف‌بینی زیرقرمز نیز مراجعه خواهیم کرد.

انواع مفید تجزیه‌ای دیگر تابش الکترومغناطیسی عبارت است از اشعهٔ ایکس، تابش زیرقرمز، میکروموج و فرکانس رادیویی.

طیف‌بینی نوری شامل مطالعه نشر، فلورسانسی و جذب تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز است.

۲۰ الف. خواص تابش الکترومغناطیسی

تابش الکترومغناطیسی، نوعی انرژی است که با سرعت خارق‌العاده‌ای از فضا عبور می‌کند. بسیاری از خواص تابش الکترومغناطیسی را می‌توان به سهولت با در نظر گرفتن تابش به صورت امواج سینوسی که پارامترهایی مانند طول موج، فرکانس، سرعت و دامنه دارند، تشریح کرد. برخلاف سایر پدیده‌های موجی، مانند صدا، عبور تابش الکترومغناطیسی به محیط مادی نیازی ندارد؛ بدین ترتیب، به راحتی از خلأ عبور می‌کند.

پدیده‌های در ارتباط با جذب و نشر انرژی تابشی را نمی‌توان با مدل موجی تشریح کرد. برای این اهداف، تابش الکترومغناطیسی را باید به صورت جریانی از ذرات یا بسته‌های موجی مجزای انرژی به نام فوتونها یا کوانتومها در نظر گرفت. انرژی فوتون متناسب است با فرکانس تابش. این دیدگاههای دوگانه تابش به صورت ذرات و امواج متقابلاً انحصاری نیستند، بلکه مکمل یکدیگرند. در واقع این دوگانگی در رفتار جریان الکترونها و سایر ذرات بنیادی مانند پروتونها نیز مشاهده می‌شود و به طور کامل با مکانیک موجی توجیه می‌گردد.

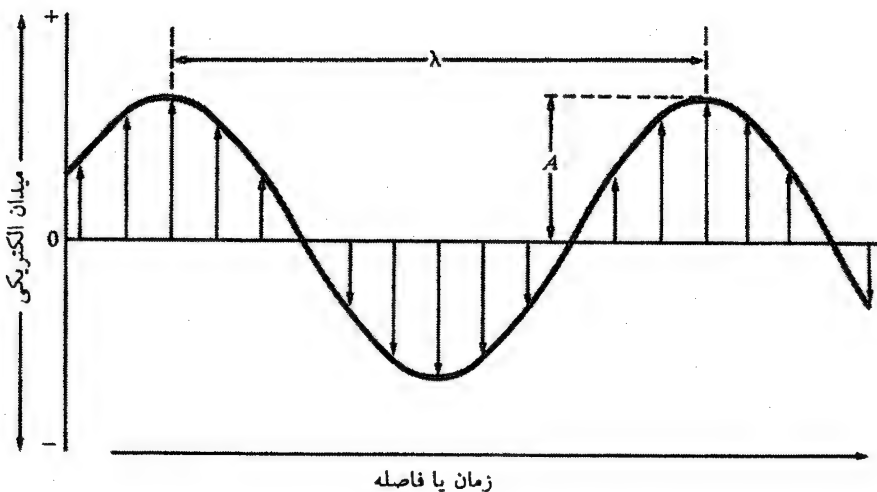
۲۰ الف - ۱. خواص موجی تابش الکترومغناطیسی

برای بسیاری از اهداف، تابش الکترومغناطیسی را به سهولت می‌توان به صورت یک میدان الکتریکی در نظر گرفت که متحمل نوسانات سینوسی در فضا می‌شود. شکل ۲۰-۱، نموداری دوبعدی از یک باریکه تابش تکفام (تک موج) است. میدان الکتریکی به صورت برداری نشان داده می‌شود که طول آن با قدرت نیرو متناسب است. محور طول در این منحنی، زمان همچنان که تابش از نقطه‌ای ثابت در فضا عبور می‌کند، یا فاصله در زمانی تثبیت شده است. توجه کنید جهتی که در آن میدان نوسان می‌کند عمود بر جهتی است که در آن تابش انتشار می‌یابد.

موجی که در آن جهت جابه‌جایی عمود بر جهت انتشار است، مانند شکل ۲۰-۱، موج عرضی نامیده می‌شود.

پارامترهای موج

در شکل ۲۰-۱، دامنه A ی موج سینوسی به صورت طول بردار الکتریکی در ماکسیمم موج تعریف می‌شود. مدت زمان لازم برای عبور ماکسیممها (یا مینیممهای) متوالی از یک نقطه ثابت در فضا را دوره p تابش می‌نامند. فرکانس ν تعداد میدان در ثانیه و برابر ν/p است.



شکل ۱-۲۰. نمودار باریکه‌ای از تابش تک‌فام با طول موج λ و دامنه A . پیکانها نشانگر بردار الکتریکی تابش هستند.

شایان توجه است که فرکانس به وسیله منع تعیین می‌شود و بدون توجه به محیطی که تابش از آن عبور می‌کند، ثابت باقی می‌ماند. در مقابل سرعت انتشار v_i جبهه موج از درون یک محیط هم به نوع محیط و هم به فرکانس بستگی دارد؛ زیرنویس i نشانگر وابستگی سرعت به فرکانس است. پارامتر مورد نظر دیگر، طول موج λ است که فاصله خطی بین دو ماکسیمم یا مینیمم یک موج است (شکل ۱-۲۰) را ببینید). از ضرب فرکانس بر حسب موج بر ثانیه در طول موج بر حسب سانتیمتر، سرعت v_i ، انتشار بر حسب سانتیمتر بر ثانیه به دست می‌آید:

$$v_i = \nu \lambda_i \quad (1-20)$$

واحد فرکانس هرتز Hz است که برابر ۱ سیکل در ثانیه است. یعنی $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$.

فرکانس باریکه‌ای از تابش الکترومغناطیس هرگز تغییر نمی‌کند.

سرعت تابش

در خلأ، سرعت انتشار تابش مستقل از طول موج می‌شود و به مقدار ماکسیمم خود می‌رسد. این سرعت که با نماد c مشخص می‌شود، به طور دقیق تعیین شده است و تعداد آن $299792458 \times 10^8 \text{ cm/s}$ است. سرعت تابش در هوا تنها تفاوت جزئی با c دارد (حدود ۰.۳٪).

کمتر است). لذا، سرعت نور در خلأ یا در هوا به صورت زیر گرد می‌شود

$$c = v\lambda = 3.00 \times 10^{10} \text{ cm/s} = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s} \quad (2-20)$$

از آنجا که میدان الکترومغناطیسی تابش با الکترونها در اتمها یا مولکولهای محیط برهم‌کنش دارد و لذا کند می‌شود، بنابراین سرعت انتشار تابش در یک محیط حاوی ماده کمتر از c است. با توجه به اینکه فرکانس تابش نامتغیر است و توسط منبع تثبیت می‌شود، لذا هنگام عبور تابش از خلأ به محیط محتوی ماده (معادله ۱-۲۰)، طول موج باید کم شود. این اثر در شکل ۲-۲۰ برای باریکه‌ای از تابش مرئی نشان داده شده است. توجه کنید که هنگام عبور تابش از هوا به درون شیشه، طول موج تقریباً 200 nm یا بیشتر از 30% کوتاه می‌شود؛ هنگامی که تابش مجدداً وارد هوا شود، تغییری معکوس روی می‌دهد.

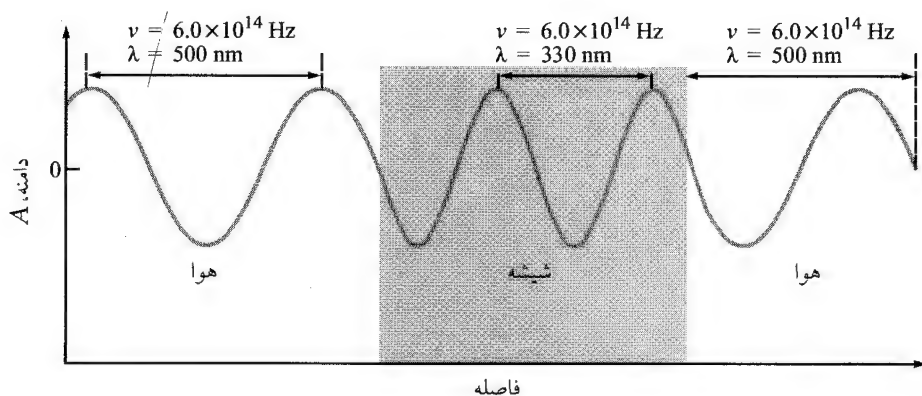
عدد موجی $\bar{\nu}$ طریقه دیگری برای تشریح تابش الکترومغناطیسی است. عدد موجی به صورت تعداد موجها در سانتیمتر تعریف می‌شود و برابر $1/\lambda$ است. طبق تعریف واحد $\bar{\nu}$ ، cm^{-1} است.

آحاد طول موج برای نواحی طیفی مختلف		
تعریف	واحد	ناحیه
10^{-10} m	آنگسترم، \AA	اشعه ایکس
10^{-9} m	نانومتر، nm	فرابنفش / مرئی
10^{-6} m	میکرومتر، μm	زیر قرمز

تا سه رقم بامعنی، معادله ۲-۲۰ به طور یکسان در هوا یا خلأ اعمال پذیر است.

ضریب شکست، η ، محیط معیاری از برهم‌کنش آن با تابش است و به صورت $\eta = c/v_i$ تعریف می‌شود. مثلاً، ضریب شکست آب در دمای اتاق 1.33 است که می‌رساند تابش از درون آب با سرعتی برابر $1.33c$ یا $2.26 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ عبور می‌کند. به عبارت دیگر، سرعت نور در خلأ 1.33 برابر بیشتر از سرعت آن در آب است.

سرعت و طول موج تابش با عبور آن از خلأ یا از هوا به درون یک محیط متراکم تر کاهش می‌یابد، در حالی که فرکانس ثابت می‌ماند.



شکل ۲۰-۲. تغییر در طول موج همچنان که تابش از هوا به شیشه متراکم و مجدداً به هوا وارد می شود.

عدد موجی، $\bar{\nu}$ ، برحسب cm^{-1} معمولاً برای تشریح تابش زیرقرمز به کار می رود. سفیدترین قسمت طیف زیرقرمز برای شناسایی و تعیین گونه های آلی طول موجی برابر ۲٫۵ تا $۱۵ \mu\text{m}$ دارد که متناظر با عدد موجی ۴۰۰۰ تا ۶۶۷cm^{-1} است. عدد موجی به این دلیل توسط متخصصین طیف بینی زیرقرمز به کار می رود که معیاری از فرکانس ارتعاشات مولکولی است که با جذب تابش زیرقرمز روی می دهند.

توان و شدت تابش

توان، P ، انرژی باریکه ای است که در هر ثانیه به سطح معینی می رسد؛ شدت، توان در واحد زاویه فضایی است. هر دو کمیت به دامنه تابش بستگی دارند (شکل ۲۰-۱ را ببینید). گرچه دقیقاً صحیح نیست، ولی اغلب توان و شدت را مترادف یکدیگر به کار می برند.

۲۰ الف - ۲. خواص ذره ای تابش الکترومغناطیسی

درک برخی از برهم کنشهای تابش با ماده مستلزم این است که تابش الکترومغناطیسی را به صورت بسته های مجزای انرژی به نام فوتونها یا کوانتومها در نظر بگیریم. انرژی فوتون به فرکانس تابش بستگی دارد با رابطه زیر داده می شود

$$E = h\nu$$

(۲۰-۳)

که در آن h ثابت پلانک ($۶۶۳ \times ۱۰^{-۳۴} \text{ J s}$) است. همچنین می توان انرژی تابش را به طول موج و عدد موجی مرتبط ساخت

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (۴-۲۰)$$

توجه کنید که عدد موجی مانند فرکانس، مستقیماً متناسب با انرژی است.

معادلات ۲۰-۳ و ۲۰-۴ انرژی را به آحاد، SI، ژول به دست می‌دهند که یک ژول (J) مقدار کار انجام‌شده توسط نیرویی برابر یک نیوتن (N) است که بر فاصله یک متری وارد می‌شود.

هم فرکانس و هم عدد موجی متناسب با انرژی فوتون هستند.

زمانی که از یک مول فوتون صحبت می‌کنیم، منظور 6.02×10^{23} بسته تابش است.

۲۰ ب. طیف الکترومغناطیس

طیف الکترومغناطیسی گستره بسیار وسیعی از طول موجها (یا انرژیها) را دربر دارد. انرژی فوتون اشعه ایکس ($10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m}$) تقریباً ۱۰۰۰۰ مرتبه بیشتر از انرژی نشرشده توسط یک سیم تنگستنی ملتهب ($10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m}$) و ۱۰^{۱۱} مرتبه بیشتر از انرژی فوتون در گستره فرکانس رادیویی ($10^5 \sim 10^6 \text{ m}$) است. تقسیمات مهم طیف الکترومغناطیسی در صفحه رنگی قرار گرفته در قسمت داخل جلد این کتاب نشان داده شده است. توجه کنید که مقیاس هم فرکانس و هم طول موج لگاریتمی است؛ همچنین توجه کنید ناحیه‌ای که به آن چشم انسان حساس است (طیف مرئی) تنها قسمت کوچکی از طیف کلی است. تابشهای گوناگون مانند اشعه گاما یا امواج رادیویی تنها از نظر فرکانس و لذا از نظر انرژی با یکدیگر تفاوت دارند.

نواحی طیف نوری

ناحیه	گستره طول موج
UV	۱۸۰ - ۳۸۰ nm
مرئی	۳۸۰ - ۷۸۰ nm
IR نزدیک	۰.۷۸ - ۲.۵ μm
IR وسط	۲.۵ - ۵۰ μm

ترتیب رنگها در طیف را به صورت زیر به خاطر داشته باشید (Roy G BIV).

قرمز Red	آبی Blue	نارنجی Orange
نیلی Indigo	زرد Yellow	بنفش Violet
سبز Green		

شکل ۲۰-۳ نواحی طیف مغناطیسی را که برای تجزیه‌های طیف‌بینی به کار می‌روند به نمایش می‌گذارد. انواع انتقالات اتمی و مولکولی مسئول برای جذب و نشر در هر ناحیه نیز نشان داده شده است. توجه کنید که مقیاس طول‌موج و عدد موجی لگاریتمی است.

۲۰ ج ۱. اجزای دستگاهها برای طیف‌بینی نوری

اکثر دستگاههای طیف‌بینی نوری از پنج جزء سازنده ساخته شده‌اند. این اجزای سازنده عبارت‌اند از: (۱) یک منبع پایدار انرژی تابش؛ (۲) یک طول‌موج‌گزین که ناحیه محدودی از طیف را برای اندازه‌گیری مجزا می‌کند؛ (۳) یک یا چند ظرف نمونه؛ (۴) یک آشکارساز تابش و (۵) یک پردازشگر و قرائت علامت که علامت تبدیل شده را روی یک مقیاس سنج، صفحه نوسان نما، یک سنجه رقمی یا یک نگاره ثابت به نمایش می‌گذارد. شکل ۲۰-۴ سه طریقی را که این اجزای سازنده برای انجام اندازه‌گیریهای طیف‌بینی نوری به یکدیگر متصل می‌شوند، نشان می‌دهد. به‌طوری‌که در شکل می‌توان دید، پیکربندی اجزای سازنده (۳)، (۴) و (۵) برای انواع اندازه‌گیریهای یکسان است.

پیکربندی دو دستگاه اول که برای اندازه‌گیری جذب و فلوئورسانسی به کار می‌روند، به یک منبع خارجی انرژی تابش نیاز دارد. در مورد جذب، باریکه‌ای از منبع مستقیماً از درون نمونه به داخل طول‌موج‌گزین عبور می‌کند (در برخی از دستگاهها، موقعیت نمونه و طول‌موج‌گزین معکوس می‌شود). در دستگاههای فلوئورسانسی، منبع باعث می‌شود تا نمونه تابش مشخصه‌ای نشر کند که در زاویه‌ای (معمولاً ۹۰ درجه) نسبت به باریکه منبع اندازه‌گیری می‌شود.

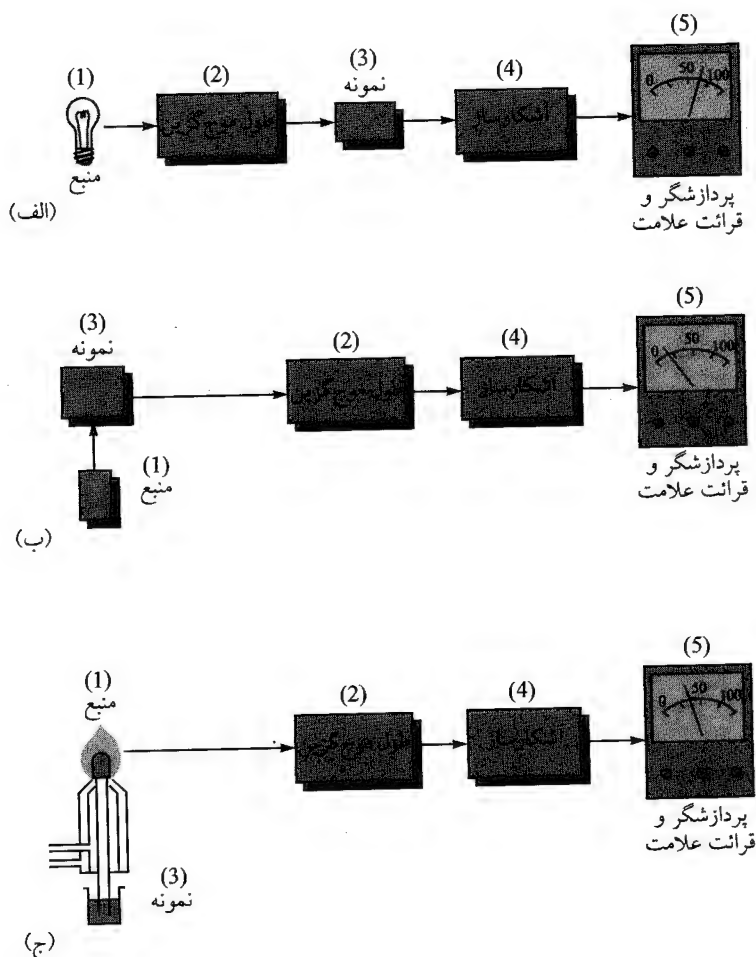
طیف‌بینی نشری از این نظر با انواع دیگر طیف‌بینی متفاوت است که به منبع تابش خارجی نیازی ندارد؛ نمونه خود نشرکننده است (شکل ۲۰-۴ ج را ببینید). در طیف‌بینی نشری، نمونه در یک ظرف خارجی به درون یک کمان الکتریکی، یک جرقه الکتریکی یا یک شعله وارد می‌شود. در این حال منبع حاوی نمونه است و باعث می‌شود تا تابش مشخصه خود را نشر کند.

۲۰ ج ۱. عبور مواد نوری

سلولها، پنجره‌ها، عدسیها و عناصر پاشنده طول‌موج در یک دستگاه نوری باید در ناحیه طول‌موجی که انتخاب شده است، شفاف باشند. شکل ۲۰-۵ گستره‌های طول‌موج قابل استفاده چند ماده ساختمانی را که برای نواحی فرابنفش، مرئی و زیرقرمز طیف به کار می‌روند، نشان می‌دهد. شیشه سیلیکاتی معمولی برای ناحیه مرئی کاملاً کافی است و از مزیت ارزان بودن برخوردار است. زیر حدود ۳۸۰ nm، شیشه جذب می‌کند و سیلیس ذوب‌شده یا کوارتز باید جایگزین شیشه شود.

نوع تغییر	تغییر اسپین				تغییر جهته‌گیری		تغییر پیکربندی		تغییر توزیع الکترون		تغییر پیکربندی هسته‌ای
کوانتومی:											
	10^{-2}	1	100	10^4	10^6	10^8 cm^{-1}					
	عدد موجی، cm^{-1}										
10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1000 nm	10 nm	100 pm	طول موج				
3×10^6	3×10^8	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{14}	3×10^{16}	3×10^{18}	فرکانس، Hz				
10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^7	10^9	J/mol انرژی،				
NMR	ESR	میکرو موج	زیر قرمز	مرئی و فرابنفش	اشعه ایکس	اشعه گاما					
نوع طیف پیتی:	نوع طیف پیتی:	نوع طیف پیتی:	نوع طیف پیتی:	نوع طیف پیتی:	نوع طیف پیتی:	نوع طیف پیتی:					

شکل ۲۰-۳. نواحی طیف الکترومغناطیسی [۲]

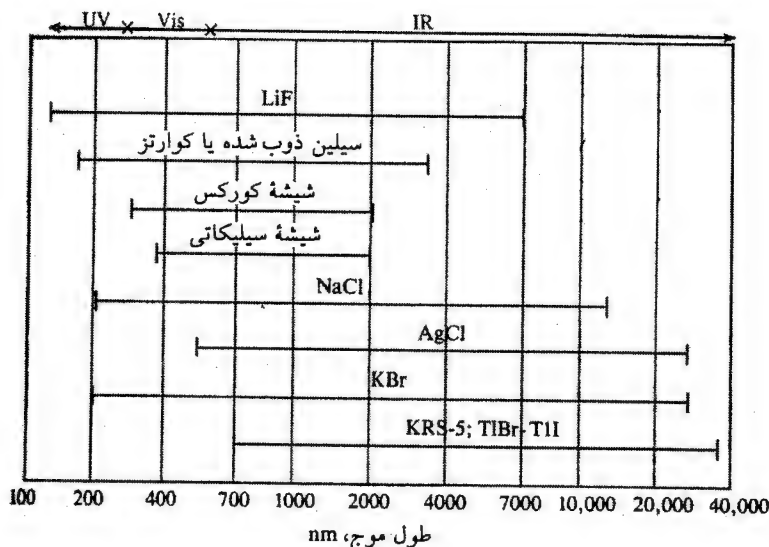


شکل ۲۰-۴. اجزای سازنده انواع مختلف دستگاهها برای طیف‌بینی نوری: (الف) طیف‌بینی جذبی؛ (ب) طیف‌بینی فلئورسانسی و پراکندگی؛ (ج) طیف‌بینی نشری

۲۰-۲. منابع تابش

برای اینکه منبعی جهت مطالعات طیف‌بینی مفید باشد، باید باریکه‌ای از تابش با توان کافی برای آشکارسازی و اندازه‌گیری تولید کند. مضافاً، توان خروجی آن باید برای مدتی مناسب پایدار باشد. نوعاً، توان تابش یک منبع به طور نمایی با پتانسیل مولد الکترونیسته تغییر می‌کند. لذا، یک منبع با توان تنظیم‌شده اغلب لازم است تا پایداری مورد نیاز را تأمین کند.

منابع طیف‌بینی بر دو نوع‌اند: منابع پیوسته که شدت تابش نشرشده به صورت تابعی از طول‌موج تنها به‌کندی تغییر می‌کند و منابع خطی که تعداد محدودی نوار تابشی نشر می‌کنند که



شکل ۵-۲۰. گستره عبور برای مواد نوری مختلف

هر یک از آنها گستره بسیار محدودی از طول موجها را می‌پوشاند. متداولترین منابع طیف‌بینی پیوسته در جدول ۱-۲۰ آمده است. جزئیات در ارتباط با منابع خطی در بخش ۲۴-د-۲ یافت می‌شود.

منابع پیوسته تابش مرئی

یک لامپ رشته تنگستنی معمولی، طیفی پیوسته از ۳۲۰ تا ۲۵۰۰ nm به دست می‌دهد (شکل ۶-۲۰ ب). شدت آن با توان چهارم ولتاژ تغییر می‌کند. بدین دلیل به یک مولد ولتاژ که به طور الکترونیکی پایدار شده است، نیاز است. یک لامپ رشته تنگستنی معمولی که در دمای ۲۹۰۰ K کار کند، تابش مفیدی برای ناحیه بین ۳۵۰ و ۲۵۰۰ nm تولید می‌کند.

یک منبع پیوسته، تابشی با تمام طول موجها در یک گستره طیفی خاصی در اختیار می‌گذارد.

لامپ تنگستن / هالوزن حاوی مقدار کمی از ید در درون پاکت کوارتزی است که رشته را در خود جای می‌دهد. کوارتز اجازه می‌دهد تا رشته در دمایی حدود ۳۵۰۰ K کار کند که به شدت بیشتری منجر می‌شود و گستره لامپ را تا ناحیه فرابنفش گسترش می‌دهد. طول عمر لامپ هالوزن / تنگستن بیش از دو برابر طول عمر لامپ تنگستن معمولی است، زیرا عمر دومی با

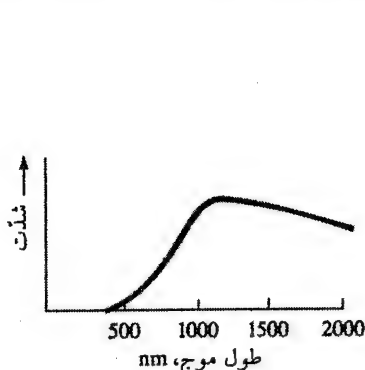
جدول ۱-۲۰ منابع پیوسته برای طیف‌بینی نوری

منبع	گستره طول موج، nm	نوع طیف‌بینی
لامپ زنون	۶۰۰ تا ۲۵۰	فلوئورسانی مولکولی
لامپ D_2 و H_2	۳۸۰ تا ۱۶۰	جذب مولکولی UV
لامپ تنگستن / هالوژن	۲۵۰۰ تا ۲۴۰	جذب مولکولی UV / مرئی / IR - نزدیک
لامپ تنگستن	۲۲۰۰ تا ۳۵۰	جذب مولکولی مرئی / IR - نزدیک
افروژه نرنست	۲۰۰۰۰ تا ۴۰۰	جذب مولکولی IR
سیم نیکروم	۲۰۰۰۰ تا ۷۵۰	جذب مولکولی IR
گلوبار	۴۰۰۰۰ تا ۱۲۰۰	جذب مولکولی IR

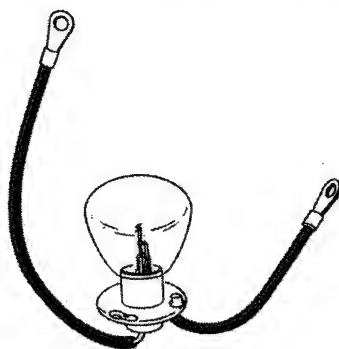
تصعیدشدن تنگستن از رشته محدود می‌شود. در حضور WI_2 ، تنگستن تصعیدشده مولکولهای را به دست می‌دهد که سپس به طرف رشته داغ نفوذ می‌کنند و در آنجا تجزیه شده و به صورت اتمهای تنگستن مجدداً رسوب می‌نمایند. کاربرد لامپهای تنگستن / هالوژن در دستگاههای طیف‌بینی جدید، به علت گستره طول موج وسیعتر، شدت بیشتر و عمر طولانیتر، در حال افزایش است.

منابع پیوسته تابش فرابنفش

لامپ دوتریم (و همچنین هیدروژن) برای تولید تابش پیوسته در گستره ۱۶۰ تا ۳۸۰ nm به کار می‌رود و متداولترین منبع برای طیف‌بینی فرابنفش است. لامپ دوتریم متشکل از یک لوله استوانه‌ای با یک پنجره کوآرتزی است که تابش از آن خارج می‌شود (شکل ۶-۲۰، را ببینید). لوله

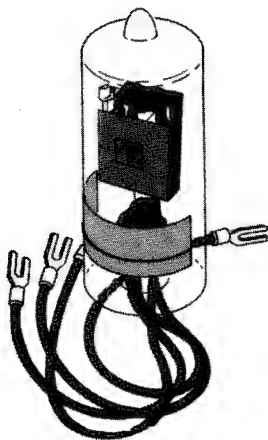


(ب)



(الف)

شکل ۶-۲۰. (الف) لامپ تنگستن. (ب) طیف نشری آن



شکل ۲۰-۷. لامپ دوتریم

حاوی دوتریم در فشار پایین است. برانگیختگی با اعمال حدود 40 V بین یک الکتروود اکسیداندود داغ‌شده و یک الکتروود فلزی انجام می‌شود. یک منبع توان تنظیم شده لازم است تا تابش با شدت ثابت تولید کند. طیف نشری برای یک لامپ دوتریم نوعی در شکل ۲۰-۸ نشان داده شده است.

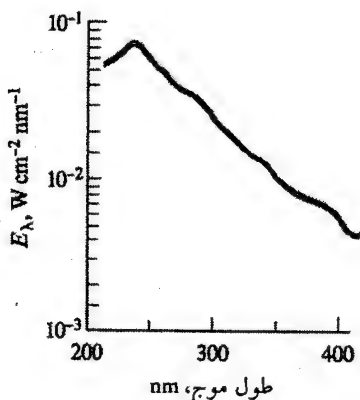
منابع پیوسته تابش زیرقرمز

تابش زیرقرمز پیوسته از جامدات بی‌اثر گرم‌شده به دست می‌آید. منبع گلوپار متشکل از یک میله سیلیسیم کاربید $5 \times 50\text{ mm}$ است. هنگامی که گلوپار تا حدود 1500°C با عبور الکتریسیته گرم شود، تابش در ناحیه از 1 تا $40\text{ }\mu\text{m}$ را نشر می‌کند.

افروژه نرنست استوانه‌ای از زیرکونیم و ایتیریم اکسید با ابعاد نوعی $2 \times 20\text{ mm}$ است؛ هنگامی که با جریان الکتریکی تا دمای بالا گرماده شود، تابش زیرقرمز را نشر می‌کند. ماریپچه‌های گرم‌شده به طریق الکتریکی از سیم نیکروم را نیز می‌توان به عنوان منابع زیرقرمز به کار برد.

۲۰-۳. طول موج‌گزین

دستگاه‌های طیف‌بینی معمولاً به یک یا چند وسیله مجهزند که تابش مورد اندازه‌گیری را به یک نوار باریک که توسط آنالیت جذب یا نشر می‌شود، محدود می‌کنند. چنین وسایلی تا حد زیادی هم‌گزینش‌پذیری و هم حساسیت دستگاه را افزایش می‌دهند. به علاوه، در مورد اندازه‌گیرهای



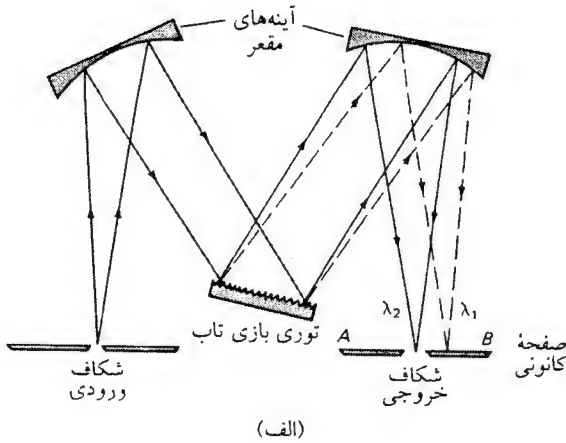
شکل ۲۰-۸. خروجی از لامپ دو تریمر

جذبی، نوارهای باریک احتمال خطی بودن جواب دستگاه به غلظت آنالیت را زیاد می‌کنند. دو نوع کلی طول موج گزین، تکفامسازها و صافیها برای تهیه نوارهای باریک تابش به کار می‌روند. تکفامسازها این مزیت را دارند که طول موج خروجی می‌تواند به طور پیوسته در گستره طیفی وسیعی تغییر کند. صافیها از مزایای سادگی، مقاوم بودن و ارزانی برخوردارند. در این کتاب بحث خود را به تکفامسازها محدود می‌کنیم، زیرا در حال حاضر متداولترین نوع طول موج گزین می‌باشند که در دستگاههای طیف‌بینی جدید به کار برده می‌شوند.

تکفامسازها

تکفامسازها به طور کلی بر دو نوع‌اند؛ یک نوع از آنها یک توری به کار می‌گیرد تا تابش را به طول موجهای سازنده آن پیاشانند؛ نوع دوم یک منشور برای این منظور به کار می‌گیرد. در حال حاضر، تقریباً تمام تکفامسازهای موجود تجاری براساس توری استوارند و لذا بحث خود را به این نوع تکفامسازها محدود می‌کنیم.

شکل ۲۰-۹ الف طرحی از یک تکفامساز توری نوعی را نشان می‌دهد. تابش از منبع، از طریق یک روزنه مستطیلی شکل یا شکاف وارد تکفامساز می‌شود. سپس تابش توسط یک آینه مقعر موازی می‌شود، وسیله‌ای که باریکه‌ای موازی تولید می‌کند که متعاقباً به سطح توری بازتاب برخورد می‌نماید. برای توضیح مطلب، تابش نشان داده شده درست متشکل از دو طول موج λ_1 و λ_2 در نظر گرفته می‌شود که λ_1 بزرگتر از λ_2 است. مسیر تابش بلندتر بعد از اینکه از توری بازتابیده شد با خطوط بریده نشان داده شده است؛ خطوط پر مسیر طول موج کوتاهتر را نشان می‌دهد. توجه کنید که تابش با طول موج کوتاهتر λ_2 در مقایسه با λ_1 ، با زاویه تیرتری از توری بازتابیده می‌شود. یعنی، پاشندگی زاویه‌ای تابش انجام می‌شود. پاشندگی زاویه‌ای از

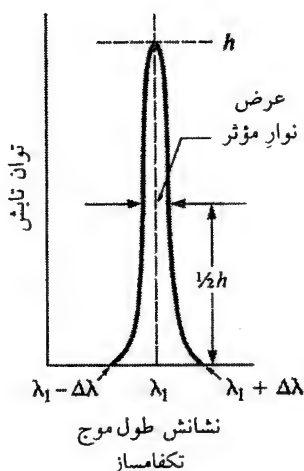


شکل ۹-۲۰. (الف) منظره یک تکفامساز نوری ($\lambda_1 > \lambda_2$)؛ (ب) منظره صفحه کانونی

پراش حاصل می‌شود که در سطح باز تابمند روی می‌دهد (شکل ۹-۲۰ را ببینید). دو طول موج با آینه مقعر دیگری روی صفحه کانونی تکفامساز متمرکز می‌شوند که در آنجا به صورت تصاویر شکاف ورودی، یکی برای λ_1 و دیگری برای λ_2 ظاهر می‌گردند (شکل ۹-۲۰ ب). با چرخاندن توری، λ_1 یا λ_2 را می‌توان روی شکاف خروجی تکفامساز متمرکز کرد.

باریکه موازی تابش باریکه‌ای است که بعد از ترک از منبع خود به طور قابل ملاحظه‌ای پهن یا واگرا نمی‌شود.

در صورتی که آشکارسازی در شکاف خروجی تکفامساز نشان داده شده در شکل ۹-۲۰ الف قرار گیرد و توری به نحوی چرخانده شود که یکی از خطوط نشان داده شده (مثلاً λ_1) در عرض شکاف از $\lambda_1 - \Delta\lambda$ تا $\lambda_1 + \Delta\lambda$ پوییده شود، که در آن $\Delta\lambda$ اختلاف طول موج کوچکی است، خروجی آشکارساز شکل گوسی نشان داده شده در شکل ۹-۲۰ ب را به خود می‌گیرد. پهنای نوار مؤثر تکفامساز که در شکل تعریف شده است، به اندازه و کیفیت عنصر پاشنده، پهنای شکافها و طول کانونی تکفامساز بستگی دارد. یک تکفامساز با کیفیت بالا، عرض نوار مؤثری در حدود چند دهم نانومتر یا کمتر در نواحی فرابنفش و مرئی نشان می‌دهد. عرض نوار مؤثر یک تکفامساز که برای اکثر کارهای کمی رضایت بخش است در حدود ۱ تا ۲۰ nm است.



شکل ۱۰-۲۰. خروجی از یک شکاف خروجی

همچنانکه تکفامساز از $\lambda_1 - \Delta\lambda$ تا $\lambda_1 + \Delta\lambda$

پوییده می شود.

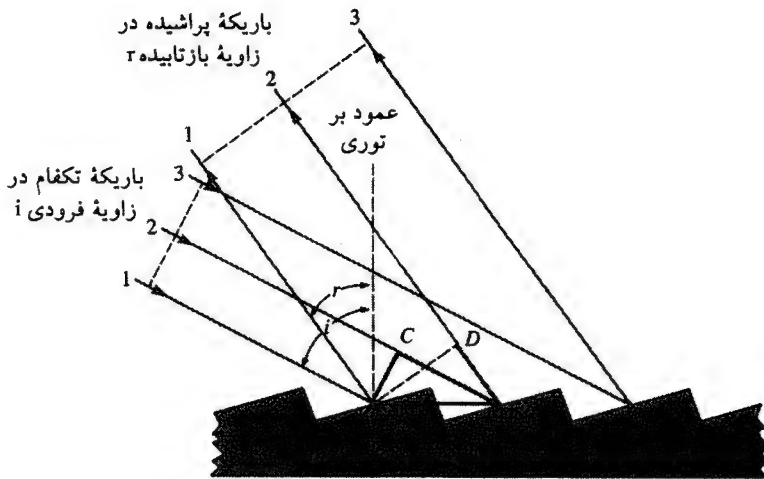
بسیاری از تکفامسازها به شکافهای تنظیم پذیر مجهزند که کنترل روی عرض نوار را ممکن می سازند. شکاف باریک عرض نوار مؤثر را کاهش می دهد ولی توان باریکه خروجی را نیز کم می کند. لذا، مینیمم عرض نوار عملی توسط حساسیت آشکارساز محدود می شود. اگر طیفی متشکل از پیکهای باریک باشد، برای تجزیه کیفی به شکافهای باریک و عرضهای نوار مینیمم نیاز است. از طرف دیگر، برای کارهای کمی، شکافهای بهتر کار سیستم آشکارساز را در تقویت پایینتر ممکن می سازد که به نوبت خود تکرارپذیری بیشتر جواب را فراهم می کند.

نکته ۱-۲۰

پاشندگی توسط توریهای بازتاب

توری بازتاب متشکل از یک سطح آلومینیم بازتابان با طول چند سانتیمتر است که حاوی تعداد زیادی شیارهای موازی نزدیک به هم است. سطح با اندوده ای از سیلیس شفاف پوشیده شده است تا از خوردگی فلز جلوگیری کند. سطح مقطع بزرگ شده چند شیار در شکل ۲۰-الف نشان داده شده است. برای تابش فرابنفش / مرئی، یک توری نوعاً ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ شیار در میلیمتر دارد. برای تابش زیرقرمز، ۱۰ تا ۲۰۰ شیار در میلیمتر متداول است.

در توری نشان داده شده در شکل، باریکه های موازی از تابش تکفام با شماره های ۱ و ۲ به دو سطح در زاویه i عمود بر توری برخورد می کنند. ماکسیمم تداخل فزاینده به طوری که نشان داده شده است، در زاویه θ صورت می گیرد. باریکه ۲ مسافت بیشتری در مقایسه با باریکه ۱ می پیماید و تفاوت در مسیر آنها برابر $\overline{CB} + \overline{BD}$ (به صورت خط رنگی بهتر در شکل نشان داده شده است). برای اینکه تداخل فزاینده روی دهد، این تفاوت باید برابر $n\lambda$ باشد.



شکل ۲۰ الف. مکانیسمهای پراش از توری نوع پیکانی

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

که در آن n ، یک عدد صحیح است و مرتبه پراش نامیده می‌شود. ولی توجه کنید که زاویه CAB برابر زاویه i و زاویه DAB برابر زاویه r است. با توجه به مثلثات، داریم

$$\overline{CB} = d \sin i$$

که در آن d ، فاصله بین سطوح بازتابان است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که

$$\overline{BD} = d \sin r$$

با جایگزینی دو رابطه آخر در رابطه اول، شرایط برای تداخل فزاینده می‌شود:

$$n\lambda = d (\sin i + \sin r)$$

این معادله پیشنهاد می‌کند که چند مقدار λ برای هر زاویه پراش معین r موجود است. لذا، اگر خط مرتبه یک ($n = 1$) با 900 nm در r پیدا شود، خط مرتبه دو (450 nm) و مرتبه سه (300 nm) نیز در این زاویه ظاهر می‌شود. معمولاً خط مرتبه یک بیشترین شدت را دارد؛ در واقع، می‌توان توریهای طراحی کرد که تا 90% شدت فرودی را در این مرتبه متمرکز کنند. خطوط با مرتبه‌های بالاتر را معمولاً با صافی حذف می‌کنند. مثلاً شیشه که تابش زیر 350 nm را جذب می‌کند، طیفهای مرتبه بالای همراه با تابش مرتبه یک در اکثر ناحیه مرئی را حذف می‌کند.

صافیها

شکل ۲۰-۱۱ مشخصات عبور یک صافی جذبی نوعی و یک صافی تداخلی نوعی را نشان می‌دهد. محور عمودی در این منحنیها درصد تابش در طول موج مشخصی است که توسط وسیله عبور داده می‌شود. صافیها معمولاً با طول موجی که در آن ماکسیمم عبور روی می‌دهد و با عرض نوار مؤثر خود مشخص می‌شوند. مثلاً، صافیهای تداخلی نشان داده شده در شکل به صورت اینکه ماکسیمم عبوری برابر ۶۶٪ در 450 nm و عرض نوار مؤثری برابر حدود 10 nm دارند تشریح می‌شوند.

متداولترین نوع صافی جذبی قطعه‌ای از شیشه رنگی سوار شده در یک نگهدارنده است. صافیهای از این نوع عرض نوار مؤثری برابر 50 nm تا 250 nm دارند و عبور پیک آنها کمتر از صافیهای تداخلی است. صافیهای جذبی به طور قابل ملاحظه‌ای ارزاتر از صافیهای تداخلی اند. به طوری که از نام آنها برمی‌آید، صافیهای تداخلی اکثر تابش در یک باریکه را توسط تداخل تخریبی حذف می‌کنند. عرض نوار مؤثر آنها معمولاً 5 nm تا 20 nm است.

۲۰ ج - ۴. آشکارسازهای تابش و ترانسدیوسرها

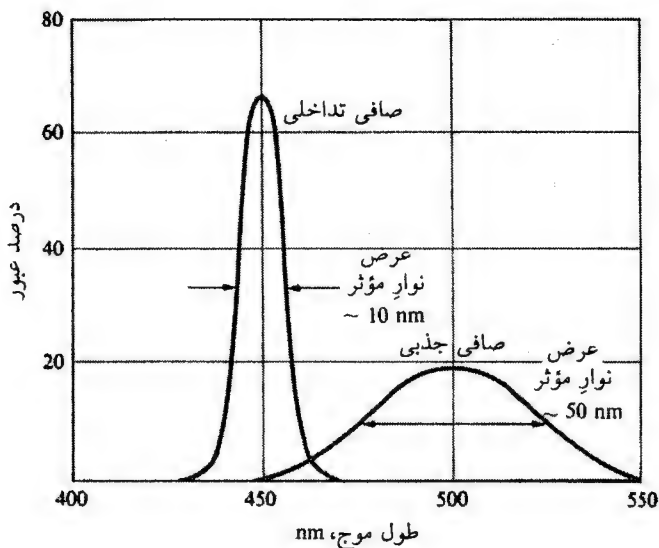
آشکارساز وسیله‌ای است که حضور برخی از پدیده‌های فیزیکی را نشان می‌دهد. آشکارسازهای آشنا عبارت‌اند از فیلم عکاسی برای نشان دادن حضور تابش الکترومغناطیسی یا پرتوزای، عقربه ترازو برای آشکارسازی تفاوت جرمها و سطح جیوه در یک دماسنج برای آشکارسازی تغییرات دما. چشم انسان نیز یک آشکارساز است؛ چشم تابش مرئی را به علامت الکتریکی تبدیل می‌کند که از طریق رشته‌های عصبی در عصب نوری به مغز منتقل می‌شود.

ترانسدیوسر، نوع خاصی از آشکارساز است که علامتها را مانند شدت نور، pH ، جرم و دما به علامتهای الکتریکی تبدیل می‌کند که متعاقباً می‌توانند تقویت و دستکاری شده و در نهایت به اعدادی متناسب با بزرگی علامت اولیه تبدیل شوند.

ترانسدیوسر نوعی آشکارساز است که انواع مختلف کمیت‌های شیمیایی یا فیزیکی را به ولتاژ، بار، یا جریان الکتریکی تبدیل می‌کند.

خواص ترانسدیوسرهای تابش

ترانسدیوسر آرمانی برای تابش الکترومغناطیسی به سرعت به سطوح پایین انرژی تابشی در گستره وسیعی از طول موج جواب می‌دهد. به علاوه، یک علامت الکتریکی تولید می‌کند که به سهولت تقویت می‌شود و سطح نوفه نسبتاً پایینی دارد. در نهایت، لازم است که علامت الکتریکی تولید شده توسط ترانسدیوسر مستقیماً متناسب با توان باریکه، P باشد:



شکل ۱۱-۲۰. خروجی از دو نوع صافی

$$G = KP + K' \quad (۵-۲۰)$$

که در آن G جواب الکتریکی آشکارساز برحسب واحد جریان، مقاومت، یا پتانسیل است. ثابت تناسب K حساسیت آشکارساز را برحسب جواب الکتریکی بر واحد توان تابش اندازه می‌گیرد. بسیاری از آشکارسازها، حتی هنگامی که تابشی روی سطح آنها نیفتد، جریان کوچکی به نام جریان سیاه K' جواب می‌دهند. دستگاههای با آشکارساز که جواب جریان سیاه قابل توجهی دارند، معمولاً به مدار جبران‌کننده‌ای مجهزند که تفریق یک علامت متناسب با جریان سیاه را ممکن می‌سازد تا K' را به صفر کاهش دهد. لذا در شرایط معمولی می‌توان نوشت

$$G = KP \quad (۶-۲۰)$$

جریان سیاه، جریانی است که توسط یک آشکارساز فوتوالکتریکی در غیاب نور تولید می‌شود.

انواع ترانسدیوسرها

به طوری که در جدول ۲-۲۰ نشان داده شده است، با دو نوع کلی ترانسدیوسرها سروکار داریم: یک نوع آن به فوتون و نوع دیگر به گرما جواب می‌دهد. تمام آشکارسازهای فوتونی، براساس برهم‌کنش تابش با یک سطح واکنش‌پذیر استوارند تا الکترون تولید کنند (فوتونش) یا الکترونها را به سطوح انرژی ارتقا دهند که بتوانند در آنها الکتریسیته را هدایت کنند (فوتورسانش). تنها

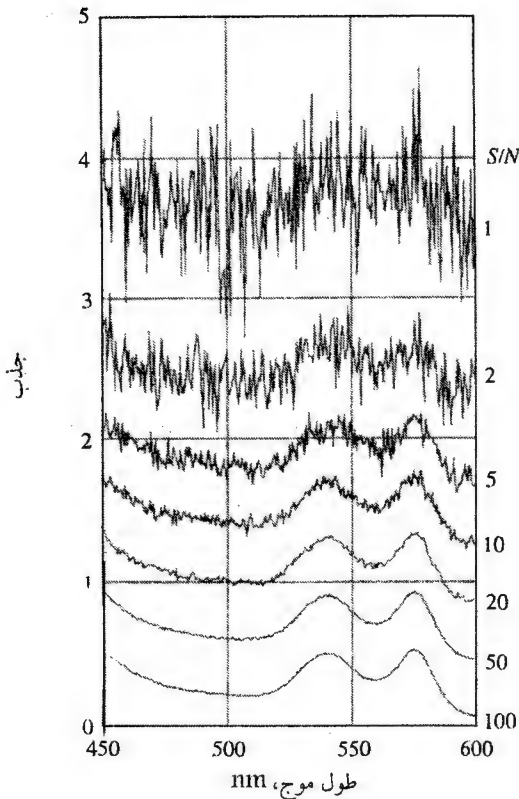
جدول ۲۰-۲ آشکارسازها برای طیف‌بینی	
نوع	گستره طول موج
آشکارسازهای فوتونی	
فوتولوله	۱۵۰ تا ۱۰۰۰
لوله فوتو تکثیرکننده	۱۵۰ تا ۱۰۰۰
دیود سیلیسیمی	۳۵۰ تا ۱۱۰۰
فوتو رسانا	۷۵۰ تا ۳۰۰۰
سلول فوتوولتایی	۳۸۰ تا ۷۸۰
آشکارساز گرمایی	
ترموکوپل	۶۰۰ تا ۲۰۰۰۰
بالومتر	۶۰۰ تا ۲۰۰۰۰
سلول با هوای فشرده	۶۰۰ تا ۴۰۰۰۰
سلول تفکافتی الکتریکی	۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰

تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز نزدیک انرژی کافی دارد تا بتوانند باعث انجام این فرایندها شود؛ لذا آشکارسازهای فوتونی به طول موجهای کوتاهتر از حدود $2\mu\text{m}$ محدود می‌شوند.

نکته ۲۰-۲

علامت، نوفه و نسبت علامت به نوفه

خروجی یک دستگاه تجزیه‌ای به طور تصادفی افت و خیز می‌کند. این افت و خیزها دقت دستگاه را محدود می‌کنند و نتیجه نهایی تعداد زیادی از متغیرهای تصادفی کنترل‌ناپذیر در دستگاه و در سیستم شیمیایی مورد بررسی می‌باشند. یک مثال از چنین متغیری، رسیدن تصادفی فوتونها به فوتوکاتد یک لوله فوتو تکثیرکننده است. اصطلاح نوفه برای توصیف چنین افت و خیزهایی به کار می‌رود و هر متغیر کنترل‌ناپذیری یک منبع نوفه است. این اصطلاح از مهندسی سمعی و الکترونیک ناشی می‌شود که نوفه‌های علامت ناخواسته در گوش به صورت ایستا یا نوفه ظاهر می‌شوند. مقدار متوسط خروجی یک وسیله الکترونیکی را علامت می‌نامند و انحراف استاندارد علامت معیاری از نوفه است. مشخصه مهم دستگاههای تجزیه‌ای، استریو با دیسک فشرده و بسیاری از انواع دیگر وسایل الکترونیکی، نسبت علامت به نوفه (S/N) است. نسبت علامت به نوفه معمولاً به صورت نسبت مقدار متوسط علامت خروجی به انحراف استاندارد آن تعریف می‌شود. رفتار علامت به نوفه یک طیف نورسنج جذبی در طیفهای هموگلوبین نشان داده شده در شکل



شکل ۲۰-ب. طیفهای جذبی هموگلوبین با سطوح علامت یکسان ولی مقادیر متفاوت نوفه

۲۰-ب آمده است. طیف در پایین شکل دارای $S/N = 10$ است و می‌توانید به سادگی پیک در در 540 nm و 580 nm را انتخاب کنید. همچنان که S/N به حدود دو در طیف دوم از بالای شکل کم می‌شود، پیکها به زحمت قابل رؤیت‌اند. جایی بین $S/N = 2$ و $S/N = 1$ ، پیکها با هم به درون نوفه محو می‌شوند و شناسایی آنها ناممکن است. از آنجا که دستگاههای جدید کامپیوتری شده و به وسیله مدارهای الکترونیکی پیشرفته کنترل می‌شوند، روشهای مختلفی برای افزایش نسبت علامت به نوفه خروجی دستگاه ابداع شده است. این روشها عبارت‌اند از صاف کردن قیاسی، تقویت در قفل، میانگیری ماشین جعبه‌ای، هموار کردن و انتقال فوریه.^۱

معمولاً خروجی از دستگاههای تجزیه‌ای، در نتیجه عمل تعداد زیادی از متغیرهای کنترل‌ناپذیر، به طور تصادفی افت و خیز می‌کند. این افت و خیزها که حساسیت دستگاه را محدود می‌کنند، نوفه نامیده می‌شوند. نامگذاری از مهندسی رادیو مشتق شده است که در آن حضور افت و خیزهای علامت‌ناخواسته در گوش به صورت ایستا یا نوفه ظاهر می‌شود.

علل متداول نوفه عبارت‌اند از ارتعاش، پیکاپ از خطوط 60Hz، فرکانس یا افت و خیزهای ولتاژ در مولد نیرو و رسیدن تصادفی فوتونها به آشکارساز.

معمولاً، تابش زیرقرمز با اندازه‌گیری افزایش دمای یک ماده سیاه قرار گرفته در مسیر باریکه یا با اندازه‌گیری افزایش در رسانندگی الکتریکی یک ماده فوتورساننده هنگام جذب تابش زیرقرمز آشکارسازی می‌شود. از آنجا که تغییرات دمایی حاصل از جذب انرژی زیرقرمز کوچک‌اند، برای جلوگیری از خطاهای بزرگ، کنترل دقیق دمای محیط الزامی است. معمولاً سیستم آشکارساز است که حساسیت و دقت دستگاه زیرقرمز را محدود می‌کند.

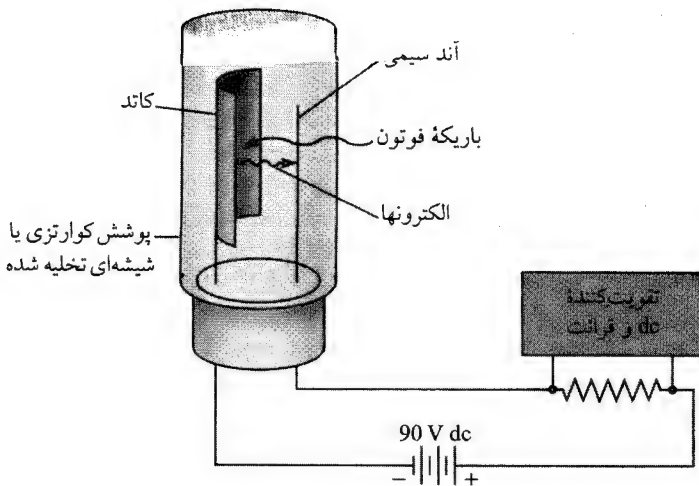
آشکارساز فوتونی

انواع پرمصرف آشکارسازهای فوتونی عبارت‌اند از: (۱) فوتولوله، (۲) لوله فوتوتکثیرکننده، (۳) فوتودیود سیلیسیمی (۴) سلول فوتولتایی.

فوتولوله. به طوری که در شکل ۲۰-۱۲ نشان داده شده است، فوتولوله متشکل از یک کاتد نیم‌استوانه‌ای و یک آند سیمی مهر و موم شده در داخل یک پوشش شفاف تخلیه شده است. سطح مقعر کاتد را لایه‌ای از یک ماده فوتونشرکننده مانند یک فلز قلیایی با یک اکسید فلزی پوشانده است که در اثر تابش دهی به نشر الکترون‌گرایش دارد. هنگامی که پتانسیلی بین الکترودها اعمال شود، فوتوالکترونهای نشرشده در آند سیمی جاری می‌شوند و جریانی (فوتوجریانی) تولید می‌کنند که به سهولت تقویت، خوانده یا ثبت می‌شود.

فوتوالکترونهای الکترونی هستند که در اثر تابش الکترومغناطیسی از یک سطح فوتونشرکننده خارج می‌شوند.

تعداد الکترونهای خارج‌شده از یک سطح فوتونشرکننده با توان تابش باریکه‌ای که به آن سطح برخورد می‌کند مستقیماً متناسب است. در صورتی که پتانسیل اعمال‌شده ۹۰V باشد، تمام این الکترونها به آند می‌رسند و جریانی تولید می‌کنند که آن نیز با توان تابش متناسب است. فوتولوله اغلب در غیاب تابش، جریان کوچکی تولید می‌کند (معادله ۲۰-۵) که از نشر الکترون القاشده گرمایی حاصل می‌شود.

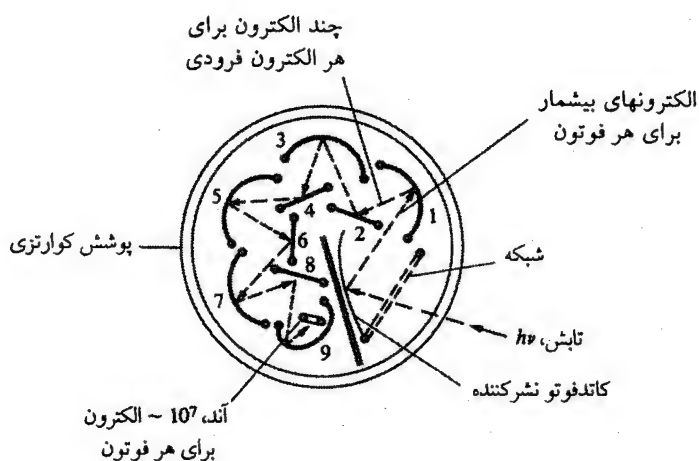


شکل ۱۲-۲۰. فوتولوله و مدار وابسته به آن. فوتو جریان القاشده توسط تابش باعث می‌شود تا اختلاف پتانسیلی در عرض مقاومت به وجود آید؛ سپس این پتانسیل تقویت می‌شود تا سنجه یا ثابت را براند.

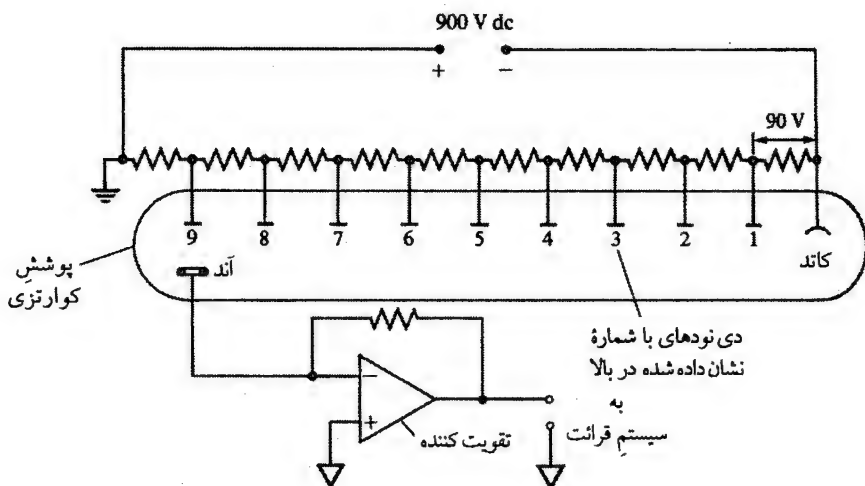
لوله فوتوتکثیرکننده. لوله فوتوتکثیرکننده (PMT) که به طور شمایی در شکل ۱۳-۲۰ نشان داده شده است، از نظر ساختمان مشابه فوتولوله است ولی حساسیت آن به مراتب زیادتر است. ترکیب سطح کاتد آن که در اثر قرارگرفتن در معرض تابش الکترون نشر می‌کند، مانند کاتد فوتولوله است. الکترونها نشرشده در پتانسیلی که 90 V مثبت‌تر از کاتد نگه داشته می‌شود، به طرف دی‌نود (دی‌نود ۱ در شکل) شتاب می‌گیرند. هر فوتو الکترون شتابدار که به سطح دی‌نود برخورد می‌کند، چند الکترون اضافی تولید می‌نماید که تمام آنها به طرف دی‌نود ۲ که 90 V مثبت‌تر از دی‌نود ۱ است، شتاب می‌گیرند. مجدداً، تقویت الکترون صورت می‌گیرد. در مدت زمانی که این فرایند در هر یک از باقیمانده دی‌نودها تکرار می‌شود، 10^6 تا 10^7 الکترون به ازای هر فوتون تولید می‌گردد. این آشکار الکترون در نهایت درآند جمع‌آوری می‌شود. سپس جریان حاصل به طریق الکترونیکی تقویت و اندازه‌گیری می‌شود.

یکی از مزایای مهم فوتوتکثیرکننده، تقویت درونی خودکار آن است. به ازای هر فوتونی که به فوتو کاتد لوله فوتوتکثیرکننده برخورد می‌کند، 10^6 تا 10^7 الکترون به آند می‌رسد.

در مورد دستگاههای الکترونیکی جدید، می‌توان رسیدن فوتونهای منفرد را در فوتوکاتد یک PMT آشکارسازی کرد. پتهای جریان تولیدشده هنگام برخورد فوتونها به کاتد شمارش می‌شود و شمارش تجمعی مقیاسی از شدت تابش الکترومغناطیسی است که به PMT برخورد می‌کند. شمارش فوتون هنگامی ترجیح داده می‌شود که شدت نور، یا سرعتی که در آن فوتونها به فوتوکاتد می‌رسند، پایین باشد.



(الف)



(ب)

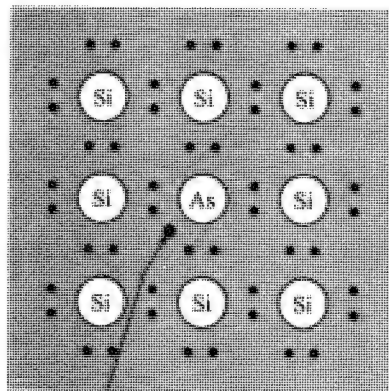
شکل ۲۰-۱۳. نمودار لوله فوتو تکثیر کننده. (الف) سطح مقطع لوله. (ب) مدار الکتریکی

فوتودیودهای سیلیسیم. سیلیسیم بلوری یک نیم رساناست، یعنی ماده‌ای است که رسانندگی الکتریکی آن کمتر از رسانندگی یک فلز ولی بزرگتر از رسانندگی یک نارسانای الکتریکی است. سیلیسیم یک عنصر در گروه IV است و لذا چهار الکترون والانس دارد. در بلور سیلیسیم، هر الکترون با الکترونهاى از چهار اتم سیلیسیم دیگر ترکیب می شود تا چهار پیوند کووالانسی تشکیل دهد. در دمای اتاق، در این ساختار، هم خوردگی گرمایی کافی صورت

می‌گیرد تا گهگاه الکترونی را از حالت پیوندشده آن آزاد سازد تا بتواند به طور آزاد در داخل بلور حرکت کند. برانگیختگی گرمایی یک الکترون، ناحیه‌ای با بار مثبت به نام حفره پشت سر باقی می‌گذارد که مانند الکترون نیز متحرک است. مکانیسم حرکت حفره مرحله‌ای است و در آن یک الکترون پیوندشده از اتم سیلیسیم مجاور به درون ناحیه با کمبود الکترون (حفره) می‌پرد و لذا حفره مثبت دیگری در جای آن به وجود می‌آورد. رسانش در یک نیم‌رسانا شامل حرکت الکترونها و حفره‌ها در جهات عکس است.

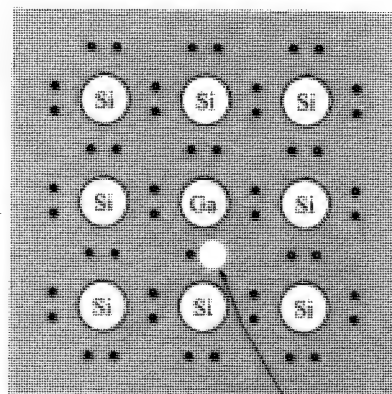
رسانندگی سیلیسیم را می‌توان با دوپه کردن، فرایندی که توسط آن مقدار کم کنترل‌شده‌ای (تقریباً ۱ ppm) از عناصر گروه V یا گروه III به طور همگن در درون بلور سیلیسیم توزیع می‌شود، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد. مثلاً، هنگامی که بلوری با یک عنصر گروه V مانند آرسنیک دوپه می‌شود، چهار الکترون از پنج الکترون والانس دوپه‌کننده با چهار اتم سیلیسیم پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌دهند و یک الکترون آزاد باقی می‌ماند تا به طوری که در شکل ۱۴-۲۰ نشان داده شده است، در رسانندگی بلور شرکت کند. در مقابل، هنگامی که سیلیسیم با عنصری از گروه III مانند گالیم که سه الکترون والانس دارد دوپه شود، اضافی حفره به وجود می‌آید که آن نیز رسانندگی را زیاد می‌کند (شکل ۱۵-۲۰ را ببینید). نیم‌رسانای حاوی الکترونها پیوندشده (بارهای منفی) را نیم‌رسانای نوع- n و نیم‌رسانای حاوی اضافی حفره (بارهای مثبت) را نوع- p می‌نامند. در نیم‌رسانای نوع- n ، الکترونها حامل اصلی اند؛ در نوع- p ، حامل عمده حفره است.

تکنولوژی سیلیسیم موجود ساخت یک اتصال pn یا یک دیود pn را ممکن می‌سازد که در یک جهت رساناست و در جهت دیگر نیست. شکل ۱۶-۲۰ الف نمودار شمایی یک دیود



نوع- p الکترون اضافی

شکل ۱۴-۲۰. نمودار دوپدگی سیلیسیم نوع- n که «اتم ناخالصی» را نشان می‌دهد.



تهیجا (یا حفره) نوع-p

شکل ۲۰-۱۵. نمودار دوبعدی سیلیسیم نوع p که اتم «ناخالصی» را نشان می‌دهد.

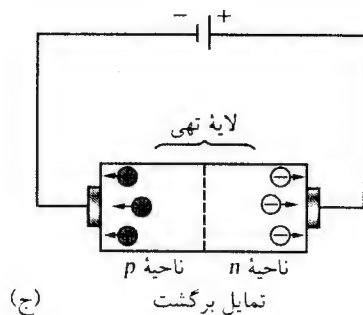
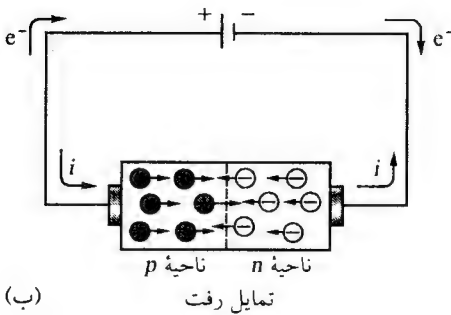
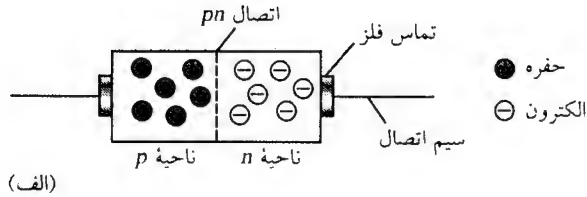
سیلیسیمی است. اتصال pn به صورت خط بریده در وسط بلور نشان داده شده است. سیمهای الکتریکی به دو انتهای وسیله متصل شده‌اند. شکل ۲۰-۱۶ ب اتصال را در مُد رسانش خود نشان می‌دهد که در آن پایانه مثبت یک منبع dc به ناحیه p و پایانه منفی به ناحیه n متصل شده است (گفته می‌شود که دیود در این شرایط بایاس مستقیم. الکترونهای اضافی در ناحیه n و حفره‌های مثبت در ناحیه p به طرف اتصال حرکت می‌کنند، جایی که ترکیب شده و یکدیگر را نابود می‌سازند. پایانه منفی منبع، الکترونهای جدیدی را به ناحیه n تزریق می‌کند که می‌توانند فرایند رسانش را ادامه دهند. پایانه مثبت الکترونها را در ناحیه p استخراج می‌کند و لذا حفره‌های جدیدی به وجود می‌آورد که آزادند تا به طرف اتصال pn مهاجرت کنند.

در الکترونیک، bias یک ولتاژ dc است که به طور سری با یک عنصر مدار وارد می‌شود.

وسيله‌ای که در آن جریان الکتریکی در یک جهت ساده‌تر از جهت دیگر عبور کند، یکسوساز نامیده می‌شود. یکسوسازها برای تبدیل جریان متناوب به جریان مستقیم به کار می‌روند.

فوتودیود سیلیسیمی یک دیود سیلیسیمی بایاس معکوس است که برای اندازه‌گیری توان تابش به کار می‌رود.

شکل ۲۰-۱۶ ج رفتار دیود سیلیسیمی را در بایاس معکوس نشان می‌دهد. در اینجنا،



شکل ۲۰-۱۶. (الف) نمودار دیود سیلیسیمی؛ (ب) جریان الکتریسته تحت بایاس مستقیم؛ (ج) تشکیل لایه تهی که از جریان الکتریسته تحت بایاس معکوس جلوگیری می‌کند.

حاملهای عمده از اتصال دور می‌شوند و یک لایه تهی نارسا باقی می‌گذارند. رسانش تحت بایاس معکوس تنها حدود 10^{-6} تا 10^{-8} رسانش تحت تمایل رفت است؛ لذا دیود سیلیسیمی جریان را در یک جهت عبور می‌دهد و در جهت دیگر عبور نمی‌دهد.

دیود سیلیسیمی با بایاس معکوس می‌تواند به عنوان آشکارساز تابش به کار رود، زیرا فوتونهای فرابنفش و مرئی به اندازه کافی انرژی دارند تا هنگام برخورد با لایه تهی یک اتصال pn ، الکترونها و حفره‌های اضافی به وجود آورند. افزایش حاصل در رسانندگی به سهولت اندازه‌گیری می‌شود و مستقیماً با توان تابش متناسب است. حساسیت یک آشکارساز دیود سیلیسیمی بیشتر از حساسیت یک فوتولوله خلاء ساده و کمتر از حساسیت یک لوله فوتو تکثیرکننده است.

آشکارسازهای با آرایه دیودی، فوتودیودهای سیلیسیمی اخیراً اهمیت قابل توجهی پیدا کرده‌اند، زیرا ۱۰۰۰ یا بیش از این تعداد را می‌توان کنار هم روی یک تراشه سیلیسیمی کوچک تک ساخت (پهنای دیودهای منفرد حدود ۲ mm به ۰.۲ mm است). چنانچه یک یا چند عدد از این آشکارسازهای با آرایه دیودی در طول صفحه‌کانونی یک تکفماساز قرار داده شود، تمام طول موجها می‌تواند به طور پیوسته کنترل گردد و لذا طیف‌بینی با سرعت بالا ممکن می‌شود.

دستگاههای چند کانالی مبتنی بر آرایه‌های دیودی در بخش ۲۲ الف - ۱ بحث و در صفحه رنگی ۱۹ نشان داده شده است.

سلولهای فوتولتایی. سلول فوتولتایی (یا فوتوسلول) که ساده‌ترین ترانسادیوسر تابشی است، متشکل از یک الکتروُد آهنی یا مسی مسطح است که روی آن لایه‌ای از یک ماده نیم‌رسانا مانند سلنیم یا مس (I) اکسید رسوب داده شده است. سطح خارجی نیم‌رسانا با فیلم شفاف و نازکی از طلا، نقره، یا سرب پوشیده شده است که به عنوان الکتروُد دوم یا جمع‌کننده عمل می‌کند. هنگامی که تابش روی سطح نیم‌رسانا جذب شود، الکترون‌ها و حفره‌ها تشکیل می‌شوند که در جهات عکس مهاجرت می‌کنند و لذا جریانی به وجود می‌آید. در صورتی که دو الکتروُد از طریق یک مدار خارجی با مقاومت پایین متصل شوند، جریان تولید شده مستقیماً متناسب با توان باریکه فرودی است. جریان به اندازه کافی بزرگ است (۱۰ تا $100 \mu A$) تا بتواند با یک آمپرسنج ساده بدون تقویت اندازه‌گیری شود.

ماکسیم حساسیت سلول فوتولتایی نوعی در حدود 550 nm است و جواب در 350 و 750 nm تا حدود ۱۰٪ ماکسیمم تنزل می‌کند. فوتوسلول آشکارسازی زمخت و ارزان برای تابش مرئی است که به منبع توان خارجی نیازی ندارد. مع‌ذالک، حساسیت آن به اندازه حساسیت آشکارسازهای دیگر نیست و زود فرسوده می‌شود؛ این امر باعث می‌شود تا خروجی جریان با نوردهی پیوسته به تدریج کاهش یابد. علی‌رغم این معایب، سلولهای فوتولتایی برای دستگاههای صافی‌دار ارزان قیمت دستی ساده مفیدند.

آشکارسازهای گرمایی

آشکارسازهای فوتونی بحث‌شده در بخش قبلی را نمی‌توان برای اندازه‌گیری تابش زیرقرمز به کار برد، زیرا فوتونهای با این فرکانس انرژی کافی ندارند تا باعث فوتو نشر الکترون‌ها شوند؛ در نتیجه، آشکارسازهای گرمایی را باید به کار برد. متأسفانه، مشخصات عملکرد آشکارسازهای گرمایی به طور قطع پایتتر از عملکرد فوتو لوله‌ها، لوله‌های فوتو تکثیرکننده، دیودهای سیلیسیمی یا سلولهای فوتولتایی است.

آشکارساز گرمایی متشکل است از یک سطح سیاه‌شده کوچک که تابش زیرقرمز را جذب می‌کند و در نتیجه دمای آن افزایش می‌یابد. افزایش دما به علامت الکتریکی تبدیل و پس از تقویت اندازه‌گیری می‌شود. در بهترین شرایط، تغییرات درگیر بسیار کوچک‌اند و به چند هزارم درجه سلسیوس بالغ می‌شوند. مشکل اندازه‌گیری توسط تابش محیط اطراف زیاد می‌شود که همیشه منبع بالقوه خطاست. برای به حداقل رساندن این تابش زمینه‌ای، یا نوفه، آشکارسازهای گرمایی را در یک محفظه خلأ قرار می‌دهند و به دقت از محیط اطراف محافظت می‌کنند. برای کاهش بیشتر آثار این نوفه گرمایی، باریکه از منبع توسط صفحه گردانی که بین منبع و آشکارساز

قرار گرفته است بریده می‌شود. بریدن باریکه‌ای تولید می‌کند که به طور منظم از شدت صفر تا ماکسیمم افت و خیز می‌کند. ترانسدایوسر این علامت تابش دوره‌ای را به یک جریان الکتریکی متناوب تبدیل می‌کند که می‌تواند تقویت و از علامت dc حاصل از تابش زمینه‌ای جدا شود. علی‌رغم تمام این اقدامات، دقت اندازه‌گیریهای زیرقرمز به مراتب کمتر از دقت اندازه‌گیریهای تابش فرابنفش و مرئی است. به طوری که در شکل ۲۰-۲ نشان داده شده است، چهار نوع آشکارسازی گرمایی برای طیف‌بینی زیرقرمز به کار می‌رود.

پردازش علامت و قرائتها

پردازشگر علامت معمولاً یک وسیله الکترونیکی است که علامت الکتریکی حاصل از آشکارساز را تقویت می‌کند؛ علاوه بر این، پردازشگر می‌تواند علامت حاصل از dc را به ac (یا برعکس) تبدیل کند، فاز علامت را تغییر دهد و برای حذف اجزای ناخواسته آن را صاف کند. از پردازشگر علامت همچنین ممکن است خواسته شود تا یک سری عملیات ریاضی مانند مشتقگیری، انتگرالگیری یا تبدیل به لگاریتم را روی علامت انجام دهد.

چند نوع وسایل قرائت در دستگاههای جدید یافت می‌شود. سنجهای رقمی، مقیاسهای پتانسیل سنجها، ثابتها، لوله‌های پرتو کاتدی و نظاره‌گرهای ریزرایانه‌ای مثالهای نوعی‌اند.

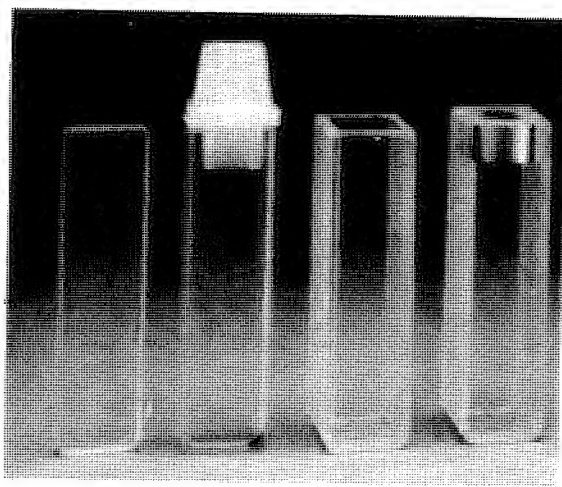
۲۰ ج-۵. ظروف نمونه

ظروف نمونه که معمولاً سلول یا کووت نامیده می‌شوند، باید پنجره‌هایی ساخته شده از ماده‌ای داشته باشند که در ناحیه طیفی مورد نظر شفاف باشد. لذا، به طوری که در شکل ۲۰-۵ نشان داده

از لمس کردن یا خراشیدن پنجره‌های کووت دوری جویند.

شده است، کوارتز یا سیلیس ذوب شده برای ناحیه فرابنفش (زیر 350 nm) لازم است و می‌تواند در ناحیه مرئی و تا حدود 3000 nm در زیرقرمز به کار رود. به علت قیمت پایین، معمولاً شیشه سیلیکاتی برای ناحیه بین 375 nm و 2000 nm به کار می‌رود. ظروف پلاستیکی نیز در ناحیه مرئی کاربرد پیدا کرده‌اند. متداولترین ماده پنجره برای مطالعات زیرقرمز، سدیم کلرید بلوری است.

بهترین سلولها پنجره‌هایی دارند که بر جهت باریکه عمودند تا اتلافهای بازتابش را به حداقل برسانند. متداولترین طول سلول برای مطالعات در ناحیه فرابنفش و مرئی 1 cm است؛ سلولهای مدرج و جفت و جور شده با این اندازه از چند منابع تجارتي در دسترس است. سایر طول مسیرها از کمتر از 1 cm تا 10 cm را می‌توان خریداری کرد. فضاگیرهای شفاف برای



شکل ۲۰-۱۷. مثالهای نوعی از سلولهای فراهم تجارتي

کوتاه کردن طول مسیر از ۱ cm به ۱ cm نیز فراهم است. تعدادی سلول نوعی در شکل ۲۰-۱۷ نشان داده شده است.

به دلایل اقتصادی، گاهی با سلولهای استوانه‌ای سروکار داریم. به‌ویژه باید دقت زیادی به عمل آید تا موقعیت چنین سلولهایی نسبت به باریکه تکرار شود؛ در غیر این صورت، تغییرات در طول مسیر و اتلاف بازتابش در سطوح خمیده می‌تواند باعث خطای قابل توجهی شود.

کیفیت داده‌های طیف‌بینی به طور بحرانی به روش استفاده از سلولهای جفت و جور شده و نگهداری آنها بستگی دارد. آثار انگشت، چربی یا سایر رسوبات روی دیواره‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای مشخصات عبور سلول را تغییر می‌دهد. لذا، تمیز کردن کامل قبل و بعد از استفاده ضروری است و باید دقت شود تا بعد از تمیز کردن سلولها لمس نشوند. سلولهای جفت و جور شده را هرگز با گرمادادن در آن یا روی شعله خشک نکنید، زیرا ممکن است باعث تخریب فیزیکی یا تغییری در طول مسیر شود. سلولهای جفت و جور شده را باید به طور منظم با یک محلول جاذب در برابر یکدیگر درجه‌بندی کرد.

۲۰. د. سؤالات و مسائل

۲۰-۱. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید و هر امتیاز خاصی را که یکی نسبت به دیگری دارد ذکر کنید.

(الف) صافی و تکفامساز به عنوان طول موج‌گزین

- * (ب) سلول فوتولتایی و فوتولوله به عنوان آشکارساز برای تابش الکترومغناطیسی
(ج) فوتولوله و لوله فوتوتکثیرکننده
(د) آشکارساز فوتونی و گرمایی
- ۲۰-۲. اصطلاح عرض نوار مؤثر صافی را تعریف کنید.
- * ۲۰-۳. چرا لوله‌های فوتوتکثیرکننده برای آشکارسازی تابش زیرقرمز نامناسب‌اند؟
- ۲۰-۴. چرا تجزیه‌های کمی و کیفی اغلب به پهنای شکاف تکفاساز متفاوتی نیاز دارند؟
- * ۲۰-۵. چرا گاهی ید را به لامپ تنگستن اضافه می‌کنند؟
- ۲۰-۶. فرکانس موارد زیر را به هرتز محاسبه کنید.
- * (الف) باریکه‌ای از پرتو ایکس با طول موج 2.65 \AA
- (ب) خط نشر برای مس در 211.0 nm
- * (ج) خط در 694.3 nm تولیدشده توسط لیزر یاقوتی
- (د) خروجی لیزر CO_2 در $10.6 \mu\text{m}$
- * (ه) بیک جذبی زیرقرمز در $19.6 \mu\text{m}$
- (و) باریکه ریز موج در 1.86 cm
- ۲۰-۷. طول موجهای موارد زیر را به سانتیمتر محاسبه کنید.
- * (الف) برج فرودگاه با فرستنده 118.6 مگاهرتزی
- (ب) VOR (اداره هواشناسی) با فرستنده 114.10 کیلوهرتزی
- * (ج) علامت NMR در 105 MHz
- (د) بیک جذبی زیرقرمز با عدد موجی 1210 cm^{-1}
- ۲۰-۸. یک طیف نورسنج زیرقرمز ساده نوعی گستره طول موج از 3 تا $15 \mu\text{m}$ را می‌پوشاند.
گستره آن را بر حسب (الف) عدد موجی و (ب) هرتز بیان کنید.
- * ۲۰-۹. یک دستگاه فرابنفش / مرئی / IR نزدیک گستره طول موجی از 185 تا 3000 nm دارد. گستره عدد موجی و فرکانس آن چیست؟
- ۲۰-۱۰. فرکانس برحسب هرتز و انرژی برحسب ژول فوتون پرتو ایکس با طول موج 2.70 \AA را محاسبه کنید.
- * ۲۰-۱۱. طول موج برحسب cm و انرژی برحسب ژول مربوط به علامت در 220 MHz را محاسبه کنید.
- ۲۰-۱۲. طول موج موارد زیر را محاسبه کنید.
- * (الف) خط سدیم در 589 nm در یک محلول آبی با ضریب شکست 1.35

(ب) خروجی یک لیزر یاقوتی در 694.3 nm هنگامی که از درون قطعه‌ای از کوارتز با ضریب شکست 1.55 عبور کند.
۱۳-۲۰. سرعت، فرکانس و طول موج خط نشر پتاسیم در 404.5 nm را هنگامی که نور از این منبع از درون یک سلول نوری با ضریب شکست n_D برابر 1.43 عبور می‌کند، محاسبه کنید.

مراجع

1. E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., Part I, Vol. 7. Chapters 1-3. P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff. Eds. New York: Wiley, 1981; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch. *Analytical Spectroscopy*. Englewood Cliffs. NJ: Prentice-Hall, 1988; J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*. New York: Academic Press, 1978.
2. C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, 3rd ed., p. 7. New York: McGraw-Hill, 1983.

نظریه طیف بینی جذب مولکولی

هر آنالیت مولکولی قادر است طول موجهای مشخصه خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب کند. در این فرایند، انرژی تابش به طور موقت به مولکول منتقل می شود و در نتیجه، شدت تابش کاهش می یابد. هنگامی که جذب صورت می گیرد، می گویند تابش تضعیف می شود. در این فصل، ابتدا رابطه بین درجه تضعیف تابش و غلظت آنالیت جاذب را بحث می کنیم. سپس مکانیسمهایی را که توسط آنها انواع مختلف گونه های مولکولی تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز را جذب می کنند، بررسی می کنیم.

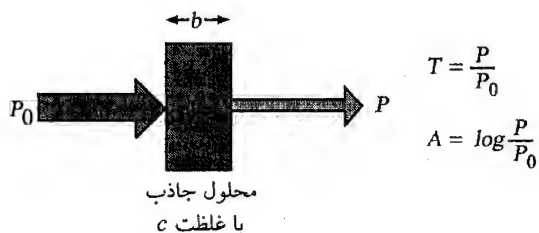
در طیف بینی، تضعیف، یعنی کاهش انرژی در واحد سطح یک باریکه تابش.

۲۱ الف. اصطلاحات مورد استفاده در طیف بینی جذبی

اصطلاحات و نمادهای متداول به کار رفته در طیف بینی جذبی در جدول ۱-۲۱ آمده است. این نامگذاری توسط انجمن امریکایی برای آزمایش مواد و همچنین توسط انجمن شیمی امریکا پیشنهاد شده است. ستون سوم شامل نمادهای دیگری است که در نوشتارهای علمی گذشته دیده می شود. از آنجا که برای پرهیز از ابهام به یک نامگذاری استاندارد نیاز است، توصیه می کنیم که اصطلاحات و نمادهای پیشنهاد شده را بیاموزید و به کار برید و از اصطلاحات قدیمتر دوری جوید.

۲۱ الف - ۱. عبور

شکل ۱-۲۱ تضعیف باریکه موازی شده ای از تابش تکفام را قبل و بعد از اینکه از درون لایه ای از محلول با ضخامت b cm و غلظت c از گونه جذب عبور کرد، نشان می دهد. در نتیجه برهم کنش



شکل ۲۱-۱. تضعیف باریکه تابش توسط محلول جاذب

جدول ۲۱-۱ اصطلاحات و نمادهای مهم به کار رفته در اندازه گیری جذب

اصطلاح و نماد*	تعریف	نام و نماد دیگر
توان تابش، P ، P_0	انرژی تابش (برحسب ارگ) که روی سطح 1 cm^2 از آشکار ساز در ثانیه می افتد	شدت تابش I ، I_0
جذب A	$\log P_0 / P$	چگالی نوری D ؛ خاموشی E
عبور T	P / P_0	عبور T
طول مسیر تابش b^{**}	--	d ، l
ضریب جذب a^{**}	A / bc	ضریب خاموشی k
ضریب جذب مولی E^{***}	A / bc	ضریب خاموشی مولی

* نامگذاری توسط انجمن شیمی امریکا پیشنهاد شده است [۱].

** c ممکن است برحسب g/L یا آحاد غلظت مشخص دیگر بیان شود؛ b ممکن است برحسب cm یا برحسب آحاد دیگر طول بیان شود.

*** c برحسب mol/L و b برحسب cm بیان می شود.

بین فوتونها و ذرات جاذب، توان تابش از P_0 به P کاهش می یابد. عبور T محلول به صورت کسری از تابش فرودی که توسط محلول عبور داده شده است تعریف می شود:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (۲۱-۱)$$

عبور اغلب به صورت درصد بیان می شود.

$$T\% = \frac{P}{P_0} \times 100\% = \text{درصد عبور}$$

۱۲ الف - ۲. جذب

جذب یک مولکول با معادله زیر تعریف می شود

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} \quad (2-21)$$

توجه کنید که جذب یک محلول با کاهش عبور آن افزایش می یابد.

۲۱ الف - ۳. عبور و جذب تجربی

معمولاً عبور و جذب را به صورتی که با معادلات ۱-۲۱ و ۲-۲۱ تعریف شده اند نمی توان در آزمایشگاه اندازه گیری کرد، زیرا محلول مورد مطالعه باید در نوعی ظرف نگهداری شود. برهم کنش بین تابش و دیواره های ظرف اجتناب ناپذیر است و به اتلافهایی در هر سطح مشترک در نتیجه بازتابش و احتمالاً جذب منجر می شود (شکل ۳-۲۱ را ببینید). اتلافهای بازتابش قابل توجه اند. مثلاً، می توان نشان داد که حدود ۸۵٪ یک باریکه از نور زرد هنگام عبور آن از درون یک سلول شیشه ای حاوی آب در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است، توسط بازتابش تلف می شود. علاوه بر چنین اتلافهایی، پراکندگی توسط مولکولهای بزرگ یا ناهمگنیهای در حلال ممکن است باعث تضعیف باریکه هنگام عبور آن از محلول شود.

برای جبران این آثار، توان باریکه عبور داده شده از درون یک سلول حاوی محلول آنالیت با توان باریکه ای که از درون یک سلول یکسان حاوی تنها حلال برای نمونه عبور می کند، مقایسه می شود. لذا جذب تجربی که تقریباً نزدیک به جذب واقعی محلول است به دست می آید. یعنی

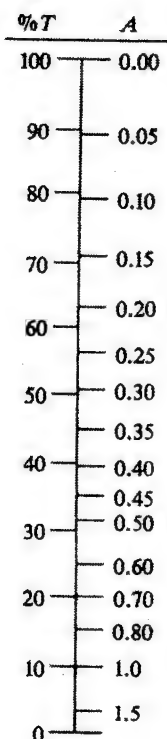
$$A = \log P_0 / P \cong \log P_{\text{محلول حلال}} / P \quad (3-21)$$

اصطلاحات P_0 و P که از این به بعد به کار می روند، به ترتیب به توان تابش بعد از عبور آن از درون سلولهای حاوی حلال و آنالیت اشاره دارند.

۲۱ ب. قانون بیر

طبق قانون بیر، جذب به غلظت گونه جاذب، c ، و طول مسیر، b ، تابش در محیط جاذب به طور خطی وابسته است. یعنی،

$$A = \log P_0 / P = abc \quad (4-21)$$



شکل ۲-۲۱. قرائت طیف نورسنج. مقیاس قرائت روی برخی طیف نورسنجها نسبت به درصد عبور خطی است، لذا مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد.

که در آن را a ثابت تناسب است و ضریب جذب نامیده می شود. از آنجاکه جذب کمیتی بی بعد است، ضریب جذب باید آحادی داشته باشد که آحاد b و c حذف کند.*

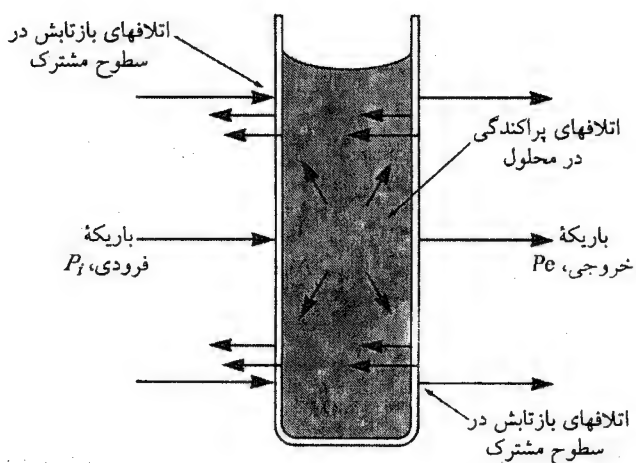
چنانچه غلظت در معادله ۲-۲۱ برحسب مول در لیتر و b برحسب سانتیمتر بیان شود، ثابت تناسب را ضریب جذبی مولی می نامند و به آن نماد ویژه ϵ را می دهند. لذا

$$A = \epsilon bc$$

(۵-۲۱)

که در آن ϵ واحد $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ را دارد.

* برای به دست آوردن قانون بیر مرجع ۲ را ببینید.



شکل ۲۱-۳. اتلافهای بازتابش و پراکندگی

ضریب جذب مولی یک گونه در پیک جذب اغلب برای مشخص ساختن گونه‌ها به کار می‌رود. ضریب جذب مولی در پیک برای بسیاری از ترکیبات آلی در گستره ۱۰ یا کمتر تا ۱۰۰۰۰۰ یا بیشتر قرار دارد. برخی از کمپلکسهای فلزات واسطه ضریب جذبی مولی ۱۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ دارند. ضریب جذب مولی بالا برای تجزیه‌های کمی مطلوب است، زیرا به حساسیت تجزیه‌ای بیشتری منجر می‌شود.

مثال ۲۱-۱

محلول $7.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ پتاسیم پرمنگنات هنگامی که در یک سلول ۱.۰۵ سانتیمتری در طول موج ۵۲۵ nm اندازه‌گیری شود، عبوری برابر ۳۶.۴٪ دارد. محاسبه کنید (۱) جذب این محلول را و (۲) ضریب جذب مولی KMnO_4 را.

$$A = -\log T = -\log 0.364 = -(-0.4389) = 0.439 \quad (\text{الف})$$

(ب) نوآوری معادله ۲۱-۵ می‌دهد

$$\epsilon = A/bc = 0.4389 / (1.05 \text{ cm} \times 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}) = 5.57 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$$

۲۱ ب-۱. کاربرد قانون بیر در مخلوطها

قانون بیر در محلولهای حاوی بیش از یک نوع جسم جامد نیز اعمال پذیر است. در صورتی که هیچ برهم‌کنشی بین گونه‌های مختلف رخ ندهد، جذب کل برای سیستم چند جزئی برابر مجموع جذبه‌های منفرد است:

$$A_{\text{کل}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \dots + \varepsilon_n b c_n \quad (۶-۲۱)$$

که در آن زیرنویسها به اجزای سازنده جاذب ۱، ۲، ... و n اشاره دارد.

۲۱ ب- ۲. محدودیتهای کاربرد قانون بیر

رابطه خطی بین جذب و طول مسیر در یک غلظت ثابت، رابطه‌ای کلی است که برای آن استثنایی وجود ندارد. از طرف دیگر، انحراف از نسبت مستقیم بین جذب و غلظت (هنگامی که b ثابت است) اغلب مشاهده می‌شود. برخی از این انحرافات اساسی‌اند و محدودیتهای واقعی در کاربرد قانون به وجود می‌آورند. برخی دیگر در نتیجه روشی که در آن اندازه‌گیریهای جذب انجام می‌شود (انحرافات دستگاهی) یا در نتیجه تغییرات شیمیایی مربوط به تغییرات غلظت (انحرافات شیمیایی) به وجود می‌آیند.

محدودیتهای واقعی قانون بیر

قانون بیر در تشریح رفتار جذبی تنها محلولهای رقیق موفق است و لذا از این نظر یک قانون حد است. در غلظتهای بالاتر (معمولاً $M > 0.01$)، فواصل متوسط بین یونها و یا مولکولهای گونه‌های جاذب تا نقطه‌ای کاهش می‌یابد که در آن هر ذره بر توزیع بار همسایه‌های خود تأثیر می‌گذارد. این برهم‌کنش می‌تواند توانایی آنها را در جذب طول‌موج معینی از تابش تغییر دهد. از آنجا که میزان برهم‌کنش به غلظت بستگی دارد، وقوع این پدیده باعث انحرافات از رابطه خطی بین جذب و غلظت می‌شود. تأثیر مشابهی گهگاه در محلولهای رقیق جاذبهایی مشاهده می‌شود که حاوی غلظتهای بالایی از گونه‌های دیگر، به‌ویژه الکترولیت‌ها می‌باشند. نزدیکی زیاد یونها به جاذب، ضریب جذب مولی دومی را در اثر برهم‌کنشهای الکتروستاتیکی تغییر می‌دهد که به انحراف از قانون بیر منجر می‌شود.

انحرافات واقعی از قانون بیر تنها در محلولهای نسبتاً غلیظ آنالیت یا در محلولهای غلیظ الکترولیت‌ها مشاهده می‌شود.

انحرافات شیمیایی

انحراف از قانون بیر هنگامی ظاهر می‌شود که گونه جاذب متحمل تجمع، تفکیک یا واکنش با حلال شود و محصولاتی به دست دهد که جذب متفاوتی با آنالیت داشته باشند. به طوری که در مثال ۲۱-۲ نشان داده شده است، میزان چنین انحرافات را می‌توان از ضرایب جذب مولی گونه‌های جاذب و ثابتهای تعادل برای تعادلهای دیگر درگیر پیش‌بینی کرد.

انحرافات شیمیایی از قانون بیر هنگامی مشاهده می‌شود که گونهٔ جاذب در تعادلی وابسته به غلظت مانند واکنش تفکیک یا تجمع شرکت کند.

مثال ۲۱-۲

محلولهای حاوی غلظت‌های متفاوتی از شناساگر اسیدی HIn ($K_a = 1.42 \times 10^{-5}$) در 0.1 M NaOH و 0.1 M HCl تهیه شد. در هر دو محیط، رابطه‌ای خطی بین جذب و غلظت در 430 nm و 570 nm مشاهده شد. با توجه به بزرگی ثابت تفکیک اسید، آشکار است که برای تمام اهداف عملی، شناساگر در HCl به طور کامل به شکل تفکیک‌نشده (HIn) و در NaOH به طور کامل به شکل تفکیک‌شده In^- حضور دارد. ضرایب جذب مولی در دو طول‌موج به صورت زیر است.

ϵ_{570}	ϵ_{430}	
7.12×10^3	6.30×10^2	HIn (محلول HCl)
9.60×10^2	2.06×10^4	$\text{In}^- \text{ (محلول NaOH)}$

داده‌های جذب (سلول 1.00 سانتیمتری) در دو طول‌موج برای محلولهای بافری نشده با غلظت شناساگر در گسترهٔ از $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ تا $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ را به دست آورید. داده‌ها را رسم کنید. ابتدا غلظت HIn و In^- را در محلول بافری نشده $2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$ شناساگر محاسبه می‌کنیم. با توجه به معادلهٔ واکنش تفکیک واضح است که

$$[\text{H}^+] = [\text{In}^-]$$

به علاوه

$$[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = 2.00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

با جایگزینی این روابط در رابطه K_a خواهیم داشت

$$\frac{[\text{In}^-]^2}{2.00 \times 10^{-5} - [\text{In}^-]} = 1.42 \times 10^{-5}$$

با نوآرایی، رابطهٔ درجه دومی زیر را خواهیم داشت

$$[\text{In}^-]^2 + (1.42 \times 10^{-5}) [\text{In}^-] - 2.84 \times 10^{-10} = 0$$

که می‌تواند به صورت زیر حل شود

$$[In^-] \cong 1.12 \times 10^{-5}$$

$$[HIn] = 2.00 \times 10^{-5} - 1.12 \times 10^{-5} \cong 0.88 \times 10^{-5}$$

با جایگزینی در معادله ۴-۲۱، جذب در دو طول موج به دست می آید

$$A_{430} = (6.30 \times 10^2) \times 1.00 \times (0.88 \times 10^{-5}) + (2.06 \times 10^4) \times 1.00$$

$$\times (1.12 \times 10^{-5}) = 0.236$$

$$A_{570} = 7.12 \times 10^3 \times 1.00 \times 0.88 \times 10^{-5} + 9.60 \times 10^2 \times 1.00 \times 1.12 \times 10^{-5}$$

$$= 0.073$$

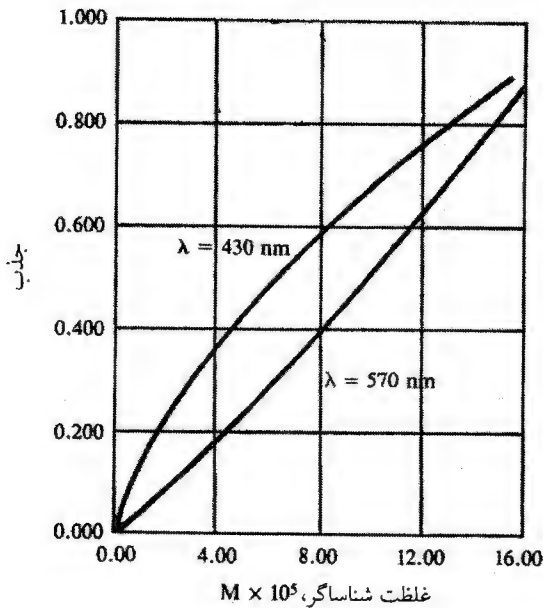
داده‌های زیر به طریق مشابهی حاصل و در شکل ۴-۲۱ رسم شده است

A_{570}	A_{430}	$[In^-]$	$[HIn]$	c_{HIn}, M
0.073	0.236	1.12×10^{-5}	0.88×10^{-5}	2.00×10^{-5}
0.175	0.381	1.78×10^{-5}	2.22×10^{-5}	4.00×10^{-5}
0.401	0.596	2.73×10^{-5}	5.27×10^{-5}	8.00×10^{-5}
0.640	0.771	3.48×10^{-5}	8.52×10^{-5}	1.200×10^{-4}
0.887	0.922	4.11×10^{-5}	1.19×10^{-4}	1.600×10^{-4}

داده‌ها برای ترسیم در شکل ۴-۲۱ با روش نشان داده شده در مثال ۲-۲۱ محاسبه شدند و انحرافات شیمیایی از قانون بیر را به نمایش می‌گذارند. توجه کنید که جهت خمیدگی برای یک منحنی عکس جهت برای دیگری است.

انحرافات دستگامی با تابش چند فامی

قانون بیر همچنین از این دیدگاه یک قانون حدّ است که تنها برای اندازه‌گیریهای جذب با تابش تکفام به کار می‌رود. منابع تکفام واقعی مانند لیزرها، برای اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای روزمره عملی نیستند. در عوض، یک منبع پیوسته چندفامی همراه با یک توری یا یک صافی که یک نوار کم و بیش متقارن از طول موج اطراف طول موج مورد استفاده را جدا می‌کند، به کار گرفته می‌شود (شکل‌های ۱۰-۲۰ و ۱۱-۲۰). مطالب در نکته ۱-۲۱ نشان می‌دهد که چگونه چنین منبعی می‌تواند به انحرافات از قانون بیر منجر شود.



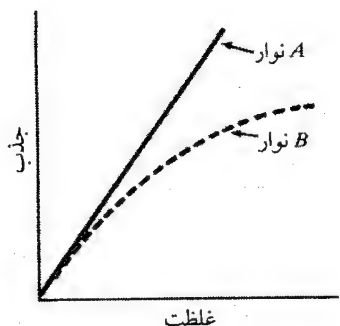
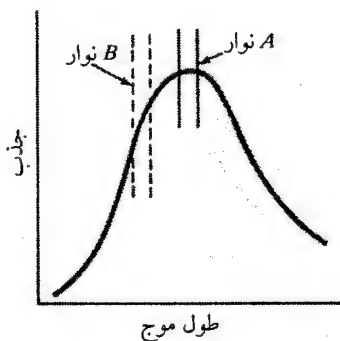
شکل ۴-۲۱. انحرافات شیمیایی از قانون بیر برای محلولهای بافری نشده شناساگر HIn. برای داده‌ها، مثال ۲-۲۱ را ببینید.

انحرافات از قانون بیر اغلب هنگامی رخ می‌دهد که تابش چند فامی برای اندازه‌گیری جذب به کار رود.

واقعیت تجربی این است که چنانچه تابش به کار رفته حاوی ناحیه طیفی نباشد که در آن جاذب تغییرات بزرگی در جذب به عنوان تابعی از طول‌موج نشان دهد، انحرافات از قانون بیر حاصل از کاربرد باریکه چند فامی قابل توجه نخواهد بود. این امر در شکل ۵-۲۱ نشان داده شده است.

اکثر پیکهای جذب مولکولی در ناحیه طیفی فرابنفش / مرئی به اندازه کافی پهن هستند (شکل ۱-۲۱ را ببینید) که چنانچه اندازه‌گیرها در ماکسیمم پیک انجام شوند، می‌توان انتظار داشت که از قانون بیر پیروی شود. ولی، در ناحیه زیر قرمز، پیکها معمولاً به‌حدی باریک‌اند (شکل ۱۵-۲۱) که انحراف از قانون بیر یک قاعده است. با وجود این که منحنیهای درجه‌بندی معمولاً انحنا دارند و تعداد زیادی نقاط داده‌ای لازم است تا رابطه بین جذب و غلظت دقیقاً مشخص شود، با این حال تجزیه کمی با تابش زیر قرمز عملی است.

پیکهای جذب اتمی در ناحیه فرابنفش / مرئی نیز به‌حدی باریک‌اند (۲۰۰ تا ۲۰۰۰ nm)



شکل ۵-۲۱. تأثیر تابش چندفامی بر قانون بیر. نوار A انحراف کمی نشان می‌دهد، زیرا ϵ در طول نوار زیاد تغییر نمی‌کند. نوار B انحراف قابل توجهی نشان می‌دهد، زیرا ϵ متحمل تغییرات قابل توجهی در این ناحیه می‌شود.

۵۰۰-۵۰۵ nm) که تعیین کمی عناصر با طیف‌بینی جذبی معمولی غیرممکن است (مگر اینکه نوع کاملاً خاصی از تکفاساز به کار رود). مشکل به وجود آمده توسط پهنای محدود خطوط جذب اتمی، با استفاده از منابع خطی که تابش با پهنای نوار حتی باریکتری از پیکهای جذبی نشر می‌کنند، در سالهای ۱۹۵۰ برطرف شد. مثلاً، چنانچه در نظر است سدیم اندازه‌گیری شود، یک لامپ بخار سدیم به کار می‌رود که خطوط باریکتر از پیکهای جذبی سدیم را در همان طول‌موجها نشر کند. با این‌گونه منابع، منحنیهای خطی جذب در برابر غلظت مشاهده می‌شود. طیف‌بینی جذب اتمی وسیله‌ای قدرتمند برای تجزیهٔ عنصری است و به تفصیل در فصل ۲۴ بررسی می‌شود.

انحرافات دستگاهی در حضور تابش هرز

تابش به کار رفته برای اندازه‌گیریهای جذب معمولاً با مقادیر کوچکی تابش هرز در اثر نواقص دستگاهی آلوده است. تابش هرز از پراکندگی و بازتابش در سطوح توریه‌ها، عدسیها، صافیه‌ها و پنجره‌ها ناشی می‌شود. طول‌موج این تابش تفاوت زیادی با طول‌موج تابش اصلی دارد و به علاوه، ممکن است از درون نمونه یا حلال عبور نکند.

نکته ۱-۲۱

نشان دادن انحراف دستگاهی از قانون بیر
باریکه‌ای متشکل از دقیقاً دو طول موج λ' و λ'' را در نظر بگیرید و فرض کنید که قانون
بیر در هر طول موج منفرد اعمال‌پذیر است. با این فرض برای تابش λ' می‌توان نوشت

$$A' = \log P' / P = \varepsilon' bc$$

$$\frac{P'}{P} = 10^{\varepsilon' bc} \quad \text{و} \quad P' = P \cdot 10^{-\varepsilon' bc}$$

به همین نحو، برای λ''

$$\frac{P''}{P} = 10^{\varepsilon'' bc} \quad \text{و} \quad P'' = P \cdot 10^{-\varepsilon'' bc}$$

هنگامی که اندازه‌گیری جذبی با تابش متشکل از هر دو طول موج انجام شود، توان باریکهٔ
خارج شده از محلول با $P' + P''$ و توان باریکهٔ خارج شده از حلال با $P' + P''$ داده
می‌شود. لذا جذب اندازه‌گیری شده خواهد بود

$$A_m = \log \left(\frac{P' + P''}{P' + P''} \right)$$

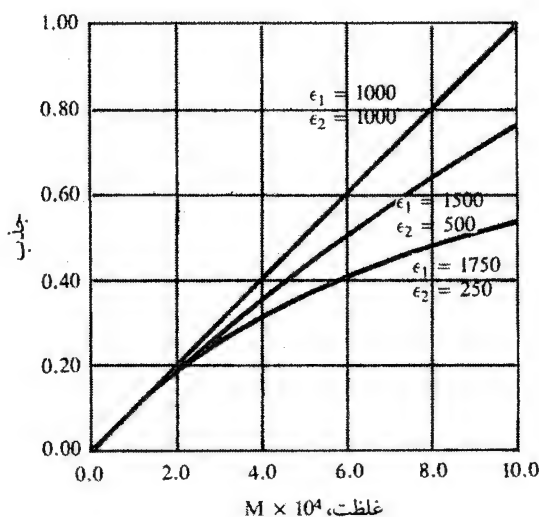
که می‌تواند به صورت زیر بازنویسی شود

$$\begin{aligned} A_m &= \log \left(\frac{P' + P''}{P' \cdot 10^{-\varepsilon' bc} + P'' \cdot 10^{-\varepsilon'' bc}} \right) \\ &= \log (P' + P'') - \log (P' \cdot 10^{-\varepsilon' bc} + P'' \cdot 10^{-\varepsilon'' bc}) \end{aligned}$$

حال چنانچه $\varepsilon' = \varepsilon''$ ، رابطه به صورت زیر ساده می‌شود

$$A_m = \varepsilon' bc$$

و از قانون بیر تبعیت می‌شود. مع‌ذالک، همان‌طور که در شکل ۲۱-الف نشان داده شده
است، رابطهٔ بین A_m و غلظت در صورت متفاوت بودن ضرایب جذب مولی، دیگر
خطی نیست. مضافاً، انحراف از خطی بودن با افزایش تفاوت بین ε'' و ε' ، زیاد می‌شود.
چنانچه این عمل برای دربرگرفتن طول‌موجهای دیگر گسترش داده شود، اثر به همان
صورت باقی می‌ماند.



شکل ۲۱-الف. انحرافات از قانون بیر با نور چند فامی. ضریب جذب مولی جاذب در دو طول موج λ' و λ'' نشان داده شده است.

چنانچه اندازه گیریه‌ها در حضور تابش هرز انجام شود، جذب مشاهده شده با رابطه زیر داده می‌شود

$$A' = \log \left(\frac{P_o + P_s}{P + P_s} \right)$$

که در آن P_s توان تابش هرز است. شکل ۶-۲۱ منحنی A' را در برابر غلظت برای سطوح مختلف P_s نسبت به P_o نشان می‌دهد.

توجه کنید که انحرافات دستگاهی نشان داده شده در شکل‌های ۵-۲۱ و ۶-۲۱ به جذبهایی منجر می‌شوند که کوچکتر از مقادیر نظری‌اند. می‌توان نشان داد که انحرافات دستگاهی همیشه به خطاهای جذب منفی منجر می‌شوند [۳].

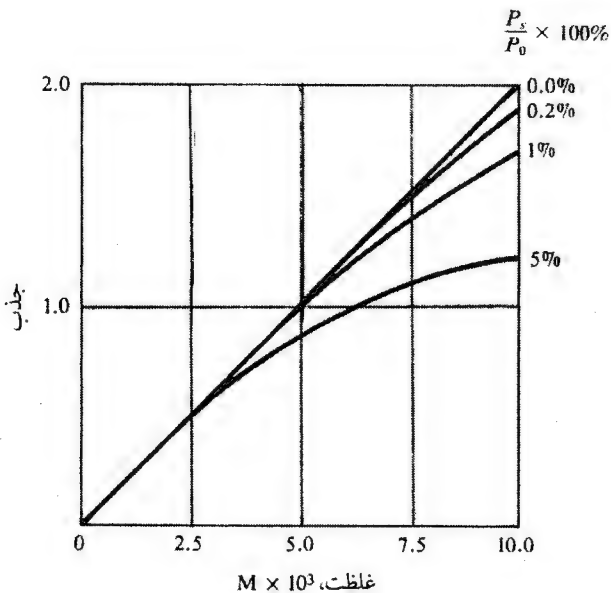
نکته ۲-۲۱

چرا محلول قرمز، قرمز است؟

محلولی مانند FeSCN^{2+} بدین دلیل قرمز نیست که کمپلکس تابش قرمز به حلال اضافه می‌کند. در عوض، نور سبز را از تابش سفید وارد شده جذب می‌کند و جزء سازنده قرمز را بدون تغییر عبور می‌دهد. لذا، در تجزیه نورسنجی آهن مبتنی بر کمپلکس تیوسیانات آن، ماکسیمم تغییر در جذب با غلظت در تابش سبز روی می‌دهد. تغییر

جذب با تابش قرمز ناچیز است. به طور کلی، تابش به کار رفته برای تجزیه نورسنجی باید رنگ مکمل محلول آنالیت باشد. جدول زیر این ارتباط را برای قسمتهای مختلف طیف مرئی نشان می‌دهد.

طیف مرئی		
ناحیه طول موج، nm	رنگ	رنگ مکمل
۴۰۰ تا ۴۳۵	بنفش	سبز-زرد
۴۳۵ تا ۴۸۰	آبی	زرد
۴۸۰ تا ۴۹۰	سبز-آبی	نارنجی
۴۹۰ تا ۵۰۰	آبی-سبز	قرمز
۵۰۰ تا ۵۶۰	سبز	ارغوانی
۵۶۰ تا ۵۸۰	سبز-زرد	بنفش
۵۸۰ تا ۵۹۵	زرد	آبی
۵۹۵ تا ۶۵۰	نارنجی	سبز-آبی
۶۵۰ تا ۷۵۰	قرمز	آبی-سبز



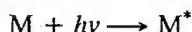
شکل ۶-۲۱. انحراف آشکار از قانون بیر که توسط مقادیر مختلف تابش هرز به وجود می‌آید.

۲۱ ب-۳. طیفهای جذبی

طیف جذبی عبارت است از رسم درصد عبور، جذب، لگاریتم جذب، یا ضریب جذب مولی آنالیت به صورت تابعی از طول موج یا عدد موجی (گاهی فرکانس). شکل ۲۱-۷ ب نشان می‌دهد که ماکسیمم اختلاف بین منحنیها در ناحیه با جذب بالا روی می‌دهد. چنانچه درصد عبور رسم شود، عکس آن صحت دارد. منحنی با $\log A$ در محور عرضها، به اتلاف جزئیات طیفی منجر می‌شود ولی برای مقایسه محلولهای با غلظتهای متفاوت مناسب است، زیرا منحنیها به یک درجه در طول محور عمودی برای مضربهای یکسانی از غلظت جابه‌جا می‌شوند.

۲۱ ج. نظریه جذب مولکولی

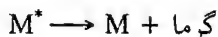
طبق نظریه کوانتومی، هر گونه مولکولی مجموعه منحصر به فردی از ترازهای انرژی دارد که پایستترین آنها حالت پایه است. در دمای اتاق، اکثر مولکولها در حالت پایه خود حضور دارند. هنگامی که فوتونی از تابش از نزدیکی مولکولی عبور می‌کند، اگر (و تنها اگر) انرژی فوتون دقیقاً برابر اختلاف انرژی بین حالت پایه و یکی از حالتهای انرژی بالاتر مولکول باشد، جذب متحمل می‌شود. در این شرایط، انرژی فوتون به مولکول منتقل می‌شود و آنرا به حالت انرژی بالاتر که حالت برانگیخته نامیده می‌شود، منتقل می‌کند. برانگیخته شدن گونه M به حالت برانگیخته آن M^* را می‌توان با معادله زیر نشان داد



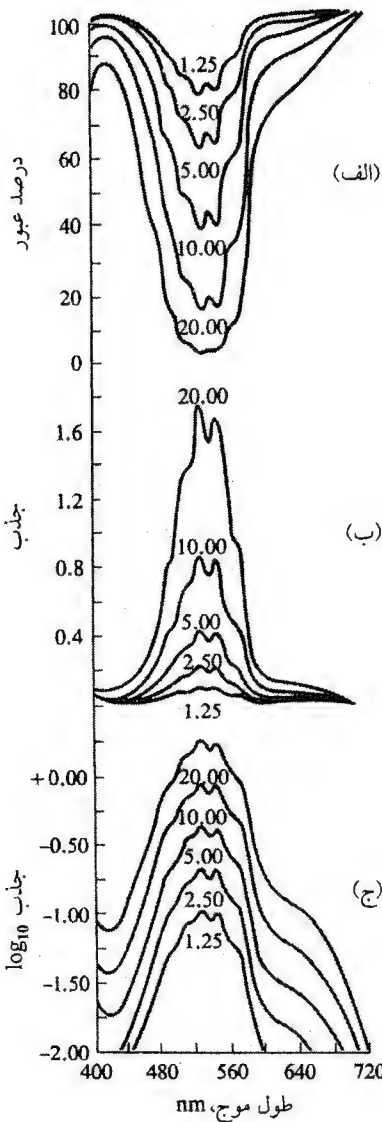
پایستترین حالت انرژی یک اتم یا مولکول را حالت پایه می‌نامند.

برانگیختگی فرایندی است که در آن یک گونه شیمیایی انرژی گرمایی، الکتریکی یا تابشی را جذب می‌کند و آنرا به حالت انرژی بالاتر به نام حالت برانگیخته ارتقا می‌دهد.

بعد از مدتی کوتاه (10^{-8} تا 10^{-9} s)، گونه برانگیخته اکثراً با انتقال انرژی اضافی خود به سایر اتمها یا مولکولهای در محیط، به حالت اولیه یا پایه خود می‌آساید. این فرایند که دمای محیط اطراف را به مقدار ناچیزی بالا می‌برد، با معادله زیر تشریح می‌شود



آسایش فرایندی است که در آن یک گونه برانگیخته انرژی زیادی خود را از دست می‌دهد و به پایستترین حالت انرژی برمی‌گردد.



شکل ۷-۲۱. روشهای ترسیم داده‌های طیفی. اعداد برای منحنیها KMnO_4 ppm را در محلول نشان می‌دهند؛ $b = 2.00 \text{ cm}$ [۴].

آسایش ممکن است با تجزیه فوتوشیمیایی M^* برای تشکیل گونه‌های جدید یا با نشر مجدد فلوئورسانسی یا فسفرسانس تابش نیز انجام شود. شایان توجه است که طول عمر M^* به حدی کوتاه است که غلظت آن در هر زمان معمولاً ناچیز است. مضافاً، مقدار انرژی گرمایی آزاد شده طی آسایش معمولاً به حدی کوچک است که قابل آشکارسازی نیست. لذا، اندازه‌گیریهای جذبی این مزیت را دارند که حداقل آشفستگی را در سیستم مورد مطالعه به وجود می‌آورند.

۲۱ ج - ۱. انواع گذارهای مولکولی

هنگامی که مولکولها تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز را جذب کنند، متحمل سه نوع انتقال کوانتیده می شوند. در مورد تابش فرابنفش و مرئی، برانگیختگی شامل ارتقای یک الکترون موجود در یک اوربیتال اتمی یا مولکولی با انرژی پایین به اوربیتال با انرژی بالاتر است. برای اینکه این انتقال انجام شود، انرژی $h\nu$ فوتون باید دقیقاً برابر اختلاف انرژی بین دو انرژی اوربیتالها باشد. انتقال یک الکترون بین دو اوربیتال را انتقال الکترونی و فرایند جذب را جذب الکترونی می نامند.

گذار الکترونی شامل گذار یک الکترون از یک حالت انرژی مولکولی به دیگری است.

علاوه بر گذارهای الکترونی، مولکول دو نوع دیگر گذار القاشده با تابش به نام گذارهای ارتعاشی و گذارهای چرخشی نشان می دهد. گذارهای ارتعاشی بدین علت انجام می شوند که مولکولها تعدادی تراز انرژی کوانتیده (یا ترازهای ارتعاشی) همراه با پیوندهایی دارند که مولکول را درهم نگه می دارند.

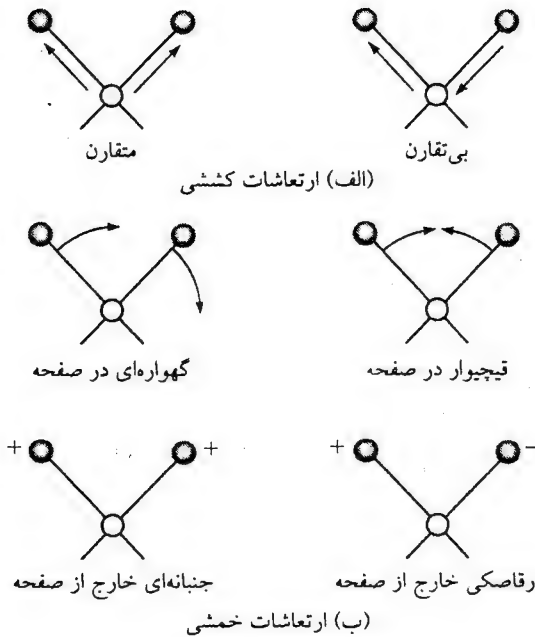
برای کسب آگاهی از، ماهیت حالتهای ارتعاشی، یک پیوند را به صورت فنر انعطاف پذیری در نظر بگیرید که اتمها به دو انتهای آن متصل شده اند. در شکل ۲۱-۸ الف دو نوع ارتعاش کششی نشان داده شده است. در هر ارتعاش، ابتدا اتمها به یکدیگر نزدیک و سپس از یکدیگر دور می شوند. انرژی پتانسیل سیستم در هر لحظه به این امر بستگی دارد که تا چه اندازه پیوند فنر مانند، کشیده یا فشرده می شود. برای یک فنر معمولی، انرژی سیستم به طور پیوسته تغییر می کند و هنگامی که فنر به طور کامل کشیده یا به طور کامل فشرده شود، به ماکسیمم می رسد. در مقابل انرژی یک سیستم فنی با ابعاد اتمی، تنها می تواند انرژیهای مجزای مشخصی به نام ترازهای انرژی ارتعاشی داشته باشد. شکل ۲۱-۸ ب انواع دیگر ارتعاشات مولکولی را نشان می دهد. انرژی همراه با هر یک از این حالتهای ارتعاشی معمولاً با حالتها دیگر و با انرژیهای همراه با ارتعاشات کششی متفاوت است.

علاوه بر حالتهای ارتعاشی کوانتیده، مولکول تعدادی تراز چرخشی کوانتیده دارد که به حرکت چرخشی یک مولکول حول مرکز جرم آن مربوط اند.

انرژی کل E همراه با یک مولکول با رابطه زیر داده می شود

$$E = E_{\text{چرخشی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{الکترونی}} \quad (۷-۲۱)$$

که در آن $E_{\text{الکترونی}}$ انرژی مربوط به الکترونها در اوربیتالهای بیرونی مولکول، و $E_{\text{ارتعاشی}}$ انرژی کل مولکول مربوط به ارتعاشات بین اتمی است. جمله $E_{\text{چرخشی}}$ به انرژی همراه با چرخش مولکول حول مرکز جرم آن اشاره دارد.



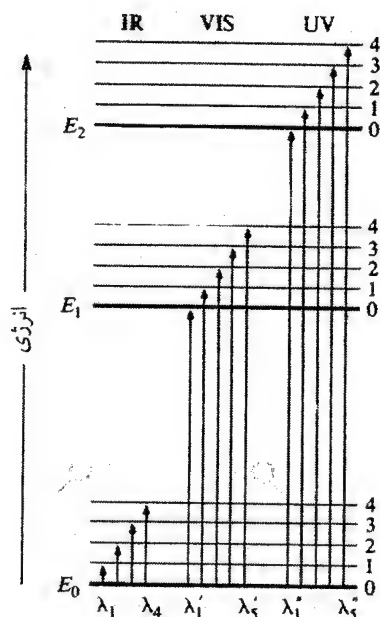
شکل ۲۱-۸. انواع ارتعاشات مولکولی. علامت مثبت حرکت از صفحه به طرف خواننده را نشان می‌دهد؛ علامت منفی حرکت از طرف خواننده را به نمایش می‌گذارد.

۲۱ ج-۲. نمودار تراز انرژی مولکولها

شکل ۲۱-۹. نمودار تراز انرژی جزئی است که انجام فرایندهای نوعی جذب تابش زیرقرمز، مرئی و فرابنفش توسط یک گونه چند اتمی را به نمایش می‌گذارد. انرژیهای E_1 و E_2 ی دو حالت از چند حالت برانگیخته الکترونی یک مولکول نسبت به انرژی حالت پایه آن E_0 را نشان می‌دهند. علاوه بر این، انرژیهای نسبی چند حالت از حالتهای ارتعاشی بسیار همراه با هر حالت الکترونی با خطوط افقی روشتتر ۱، ۲، ۳ و ۴ در شکل ۲۱-۹ نشان داده شده‌اند (به ترازهای ارتعاشی پایتتر شماره ۰ داده شده است). توجه کنید که تفاوت انرژی بین حالتهای ارتعاشی به طور قابل توجهی کوچکتر از تفاوت انرژی بین حالتهای الکترونی است (نوعاً حدود ده برابر کوچکتر است).

$$\Delta E_{\text{چرخشی}} \cong 100 \Delta E_{\text{ارتعاشی}} \cong 10 \Delta E_{\text{الکترونی}}$$

گرچه مجموعه حالتهای انرژی چرخشی نشان داده نشده‌اند، ولی روی هر یک از حالتهای



شکل ۹-۲۱. نمودار تراز انرژی که برخی از تغییرات انرژی انجام شده طی جذب تابش زیرقرمز (IR)، مرئی (VIS) و فرابنفش (UV) را نشان می‌دهد. توجه کنید که در مورد بعضی مولکولها، گذار از E_0 هم به E_1 و هم به E_2 ممکن است به تابش UV با طول‌موجهای متفاوتی نیاز داشته باشد. در مورد مولکولهای دیگر، گذار هم به E_1 و هم به E_2 ممکن است در نتیجه جذب تابش مرئی انجام شود.

ارتعاشی نشان داده شده در نمودار سوار شده‌اند. تفاوت انرژی بین این حالتها حدود ده مرتبه کوچکتر از حالت‌های ارتعاشی است.

جذب زیرقرمز

تابش زیرقرمز معمولاً به اندازه کافی پراثری نیست تا باعث گذارهای الکترونی شود ولی می‌تواند گذارهایی در حالت‌های ارتعاشی و چرخشی همراه با حالت الکترونی پایه مولکول القا کند. چهار نوع از این گذارها در قسمت پایین چپ شکل ۹-۲۱ نشان داده شده است. برای اینکه جذب انجام شود، آنالیت باید با فرکانسهایی دقیقاً متناظر با انرژیهای نشان داده شده توسط طول چهار پیکان نوردهی شود.

جذب تابش فرابنفش و مرئی

پیکانهای مرکزی در شکل ۹-۲۱ پیشنهاد می‌کنند که مولکول مورد بررسی تابش مرئی با پنج

طول موج را جذب می‌کند و لذا الکترون‌ها را به پنج تراز ارتعاشی تراز برانگیخته الکترونی E_1 ارتقا می‌دهد. فوتونهای فرابنفش که پراثری‌ترند، جذب نشان داده شده توسط پنج پیکان در طرف راست را تولید می‌کنند.

به طوری که شکل ۲۱-۹ پیشنهاد می‌کند، جذب مولکولی در ناحیه فرابنفش و مرئی شامل نوارهای جذبی متشکل از خطوط بسیار نزدیک به هم است. (یک مولکول واقعی، ترازهای انرژی ارتعاشی خیلی بیشتری از آنچه که در اینجا نشان داده شده است دارد؛ لذا نوار جذب نوعی متشکل از تعداد زیادی خط است.) گونه‌های جاذب در محلول توسط حلال احاطه می‌شوند و ماهیت نوار جذب مولکولی اغلب نامشخص به نظر می‌رسد، زیرا برخوردها تمایل دارند تا انرژی حالت‌های کوانتومی را پخش کنند و لذا پیکهای جذبی همواره و پیوسته به دست دهند.

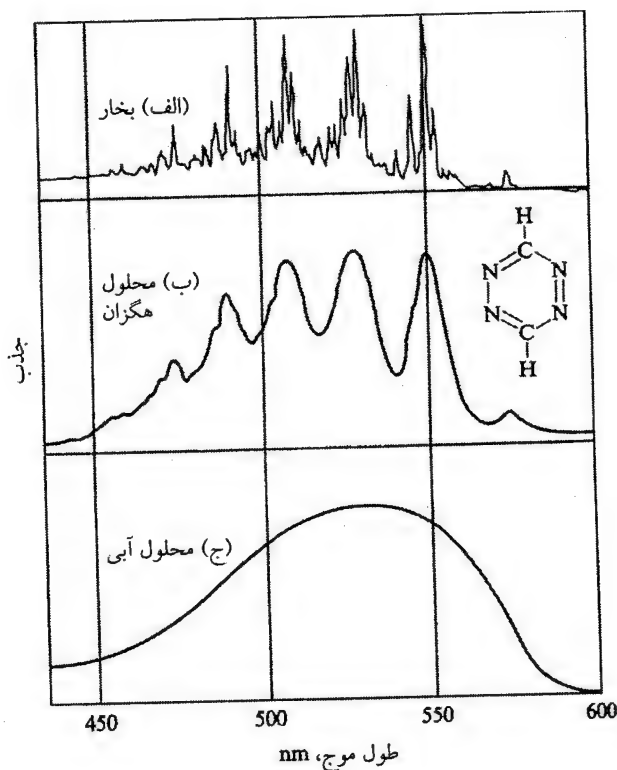
شکل ۲۱-۱۰ طیفهای جذب مرئی برای ۱، ۲، ۴، ۵-تترازین را که در سه حالت مختلف به دست آمده‌اند نشان می‌دهد. طیف بالایی برای ترکیب در حالت بخار است. در اینجا، مولکولهای تترازین منفرد به اندازه کافی از یکدیگر جدا هستند تا به طور آزاد بچرخند و مرتعش شوند و بسیاری از پیکهای جذبی منفرد حاصل از گذارهای بین حالت‌های مختلف ارتعاشی و چرخشی به وضوح آشکارند. ولی در حالت متراکم و در محلولها، آزادی در چرخش تا حد زیادی از دست می‌رود و خطوط مربوط به تفاوت در ترازهای انرژی چرخشی محو می‌شوند. به علاوه، در حضور مولکولهای حلال، انرژی ترازهای ارتعاشی مختلف به طریقی نامنظم تغییر می‌کند. لذا، انرژی در یک حالت الکترونی معین در یک مجموعه از مولکولها، کم و بیش توزیع گوسی نشان داده شده در شکل ۲۱-۱۰ ب را به خود می‌گیرد. در اینجا، تترازین در یک حلال ناقطبی است (هگزان) و تنها پیکهای مجزای مربوط به گذارهای الکترونی آشکارند. در یک حلال قطبی مانند آب، پیکهای الکترونی با هم جمع می‌شوند تا یک پیک جذبی هموار تک به دست دهند (شکل ۲۱-۱۰ ج).

۲۱ ج- ۳. گونه‌های مولکولی که تابش فرابنفش و مرئی را جذب می‌کنند

اندازه‌گیرهای جذب در نواحی فرابنفش و مرئی طیف، اطلاعات کیفی و کمی در مورد مولکولهای آلی، معدنی و زیست‌شیمیایی در اختیار می‌گذارند.

جذب توسط ترکیبات آلی

دو نوع الکترون باعث جذب تابش فرابنفش و مرئی توسط مولکولهای آلی می‌شوند: (۱) الکترونهای پیوندی که مستقیماً در تشکیل پیوند شرکت دارند و لذا مربوط به بیش از یک اتم‌اند و (۲) الکترونهای خارجی غیر پیوندی که عمده‌تاً دور اتمهایی مانند اکسیژن، هالوژنها، گوگرد و نیتروژن مستقرند.



شکل ۲۱-۱۰. طیفهای جذب فرابنفش نوعی. ترکیب ۱، ۲، ۲، ۴، ۵-تترازین است [۵].

طول موجی که در آن یک مولکولی آلی جذب می‌کند به این بستگی دارد که با چه محکمی چند الکترون آن پیوند شده‌اند. الکترونهای پیوندی در پیوندهای یگانه‌ای مانند کربن/کربن یا کربن/هیدروژن به حدی محکم نگه‌داشته شده‌اند که جذب تنها در ناحیه‌ای از طیف فرابنفش انجام می‌شود ($\lambda < 180$ nm) که در آن اجزای سازنده هوا نیز جذب می‌کنند (این ناحیه را فرابنفش خلأ می‌نامند). مشکل تجربی انجام اندازه‌گیریها در فرابنفش خلأ، کاربرد این ناحیه را برای اهداف تجزیه‌ای محدود می‌کند.

الکترونهای درگیر در پیوندهای دوگانه و سه‌گانه مولکولهای آلی به طور آزادانه‌تر نگه‌داشته شده‌اند و بنابراین، با سهولت بیشتری توسط تابش برانگیخته می‌شوند؛ لذا، گونه‌های با پیوندهای سیرنشده عموماً پیکهای جذبی مفیدی در ناحیه فرابنفش به سهولت قابل حصول (> 180 nm) نشان می‌دهند. گروههای عاملی آلی سیرنشده‌ای که در نواحی فرابنفش یا مرئی جذب می‌کنند، رنگساز نامیده می‌شوند. رنگسازهای متداول و طول موجهای تقریبی که در آنها این گروهها جذب می‌کنند در جدول ۲۱-۲ آمده است. داده‌های موقعیت و شدت پیک تنها

جدول ۲-۲۱ مشخصات جذب برخی از رنگسازهای آلی متداول

رنگساز	مثال	حلال	λ_{\max} NM	ϵ_{\max}
آلکن	$C_6H_{13}CH=CH_2$	<i>n</i> -هپتان	۱۷۷	۱۳,۰۰۰
آلکن مزدوج	$CH_2=CHCH=CH_2$	<i>n</i> -هپتان	۲۱۷	۲۱,۰۰۰
آلکین	$C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$	<i>n</i> -هپتان	۱۷۸	۱۰,۰۰۰
	CH_3O $CH_3 $		۱۹۶	۲۰۰۰
کربونیل	CH_3CCH_3	<i>n</i> -هگزان	۱۸۶	۱۶۰
	CH_3O $CH_3 $ CH_3CH	<i>n</i> -هگزان	۱۸۰	۱۲
	CH_3O $CH_3 $ CH_3COH	اتانول	۲۰۴	۴۱
آمیدو	CH_3O $CH_3 $ CH_3CNH_2	آب	۲۱۴	۶۰
آزو	$CH_3N=NCH_3$	اتانول	۳۳۹	۵
نیترو	CH_3NO_2	ایزواکتان	۲۸۰	۲۲
یتروزو	C_4H_9NO	اتیل اتر	۳۰۰	۱۰۰
			۶۶۵	۲۰
نیترات	$C_2H_5ONO_2$	دیوکسان	۲۷۰	۱۲
آروماتیک	بنزن	<i>n</i> -هگزان	۲۰۴	۷۹۰۰
			۲۵۶	۲۰۰

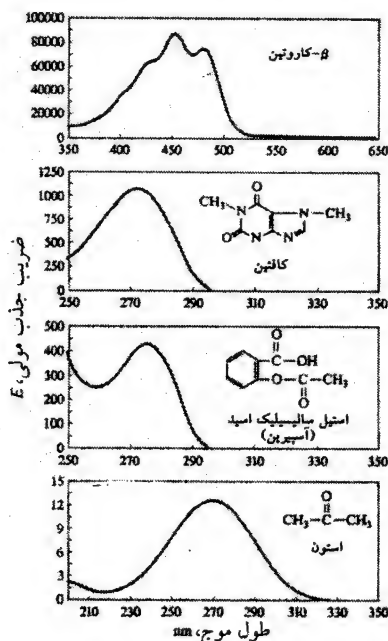
می‌توانند به عنوان راهنمای تقریبی برای اهداف شناسایی به کار برده شوند، زیرا هر دو تحت تأثیر آثار حلال و همچنین سایر جزئیات ساختاری مولکول قرار می‌گیرند. مضافاً، مزدوج شدن بین دو (یا چند) رنگساز باعث می‌شود تا جابه‌جاییهای در ماکسیمم پیک به طرف طول موجهای بلندتر به وجود آید.

رنگساز یک گروه عاملی است که تابش را جذب می‌کند.

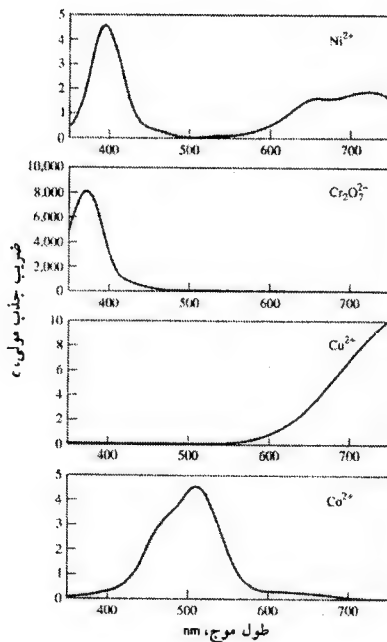
طیفهای نوعی برای ترکیبات آلی در شکل ۱۱-۲۱ نشان داده شده است. الکترونهاى غیرپیوندی در عناصری مانند گوگرد، برم و ید در مقایسه با الکترونهاى پیوندی پیوندهای سیرشده با قدرت کمتری نگه‌داشته می‌شوند. در نتیجه، مولکولهای آلی حاوی این عناصر اغلب پیکهای مفیدی در ناحیه فرابنفش نشان می‌دهند.

جذب توسط گونه‌های معدنی

به طور کلی، یونها یا کمپلکسهای عناصر در اولین دو گروه عناصر واسطه نوارهای پهن تابش مرئی را در حداقل یکی از حالت‌های اکسایش خود جذب می‌کنند و در نتیجه رنگی‌اند (مثلاً، شکل ۱۲-۲۱ را ببینید). در اینجا، جذب شامل گذارها بین اوربیتالهای d پرشده و پر نشده با انرژی‌هایی است که به لیگاندهای پیوند شده به یونهای فلزی بستگی دارند. اختلاف انرژی بین این اوربیتالهای d (و لذا موقعیت پیکهای جذب مربوط) به موقعیت عنصر در جدول تناوبی، حالت اکسایش آن و ماهیت لیگاند پیوندشده به آن بستگی دارد.



شکل ۱۱-۲۱. طیفهای فرابنفش برای ترکیبات آلی نوعی



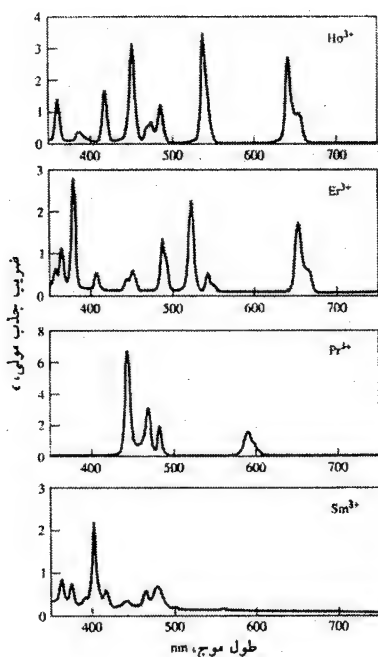
شکل ۲۱-۱۲. طیفهای جذب محلولهای آبی یونهای فلزات واسطه

طیفهای جذب یون گروهای واسطه لانتانید و آکتینید با طیفهای نشان داده شده در شکل ۲۱-۱۲ تفاوت قابل توجهی دارند. الکترونهاي مسئول برای جذب توسط این عناصر (به ترتیب ۴f و ۵f) توسط الکترونهايي که اوربیتالهای با اعداد کوانتومی اصلی بزرگتر را اشغال می کنند، از آثار برونی حفاظت می شوند. در نتیجه، نوارها باریکتر می شوند و نسبتاً کمتر تحت تأثیر گونه های پیوندشده به الکترونهاي خارجی قرار می گیرند (شکل ۲۱-۱۳ را ببینید).

جذب انتقال بار

برای اهداف کمی، جذب انتقال بار به ویژه از این نظر مهم است که ضرایب جذب مولی معمولاً بزرگ اند ($\epsilon_{\max} > 10000$)، موقعیتی که به حساسیت زیاد منجر می شود. بسیاری از کمپلکسهای معدنی و آلی این نوع جذب را نشان می دهند و لذا کمپلکسهای انتقال بار نامیده می شوند.

کمپلکس انتقال بار متشکل از یک گروه دهنده الکترون پیوندشده به یک گروه پذیرنده الکترون است. هنگامی که این محصول تابش جذب کند، یک الکترون از دهنده به اوربیتالی منتقل می شود که عمدتاً مربوط به پذیرنده است. لذا حالت برانگیخته، محصول نوعی فرایند



شکل ۲۱-۱۳. طیفهای جذبی محلولهای آبی یونهای خاکی نادر

اکسایش / کاهش درونی است. این رفتار با رفتار یک رنگساز آلی که در آن الکترون برانگیخته در یک اوربیتال مولکولی است که در آن دو یا چند اتم شرکت دارند، متفاوت است.

مثالهای آشنا از کمپلکسهای انتقال بار عبارتند از کمپلکس فنولی آهن (III)، کمپلکس ۱، ۱۰-فنانترولین آهن (II)، کمپلکس یدید، ید مولکولی و کمپلکس فرو / فری سیانید مسئول رنگ آبی پروس. رنگ قرمز کمپلکس آهن (III) / تیوسیانات مثال دیگری از جذب انتقال بار است. جذب یک فوتون به انتقال یک الکترون از یون تیوسیانات به اوربیتالی منجر می شود که عمدتاً مربوط به یون آهن (III) است. محصول یک گونه برانگیخته شامل عمدتاً آهن (II) و رادیکال تیوسیانات SCN است. الکترون در این کمپلکس نیز مانند سایر انواع برانگیختگی الکترونی، بعد از مدتی کوتاه به حالت اولیه آن برمی گردد. مع ذلک، گاهی یک کمپلکس برانگیخته ممکن است تفکیک شود و محصولات اکسایش / کاهش نورشیمیایی تولید کند.

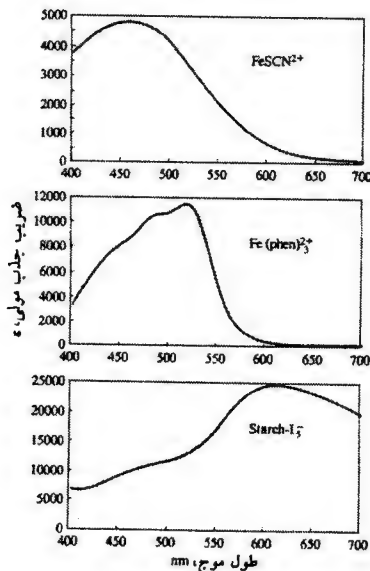
در اکثر کمپلکسهای انتقال بار شامل یون فلز، فلز به عنوان پذیرنده الکترون عمل می کند. موارد استثنا عبارتند از کمپلکسهای ۱، ۱۰-فنانترولین آهن (II) (بخش ۱۶ ج-۱) و مس (I) که در آنها لیگاند پذیرنده الکترون و یون فلز دهنده الکترون است. چند مثال دیگر از این نوع کمپلکس شناخته شده است.

طیفهای انتقال بار هنگامی حاصل می شوند که یک فوتون یک الکترون را از لیگاند به فلز یا از فلز به لیگاند در کمپلکسهای فلزات واسطه ارتقا دهد.

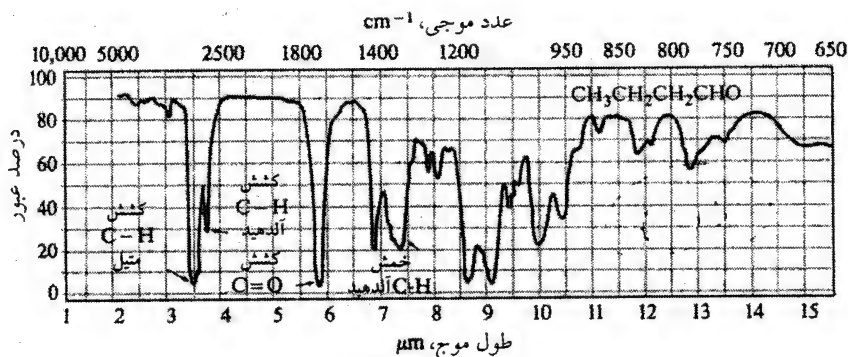
۲۱ ج - ۴. گونه های مولکولی که تابش زیرقرمز را جذب می کنند

به استثنای چند ترکیب هم هسته ای مانند O_2 ، Cl_2 و N_2 ، تمام مولکولهای آلی و معدنی تابش زیرقرمز را جذب می کنند. لذا، طیف بینی زیرقرمز یکی از پرکاربردترین روشهای تجزیه است. به طوری که در بخش ۲۱ ج - ۲ مشاهده شد، جذب تابش زیرقرمز شامل گذارهای بین ترازهای انرژی ارتعاشی پایینترین ترازهای انرژی الکترونی مولکولهاست (طرف چپ شکل ۲۱-۹ را ببینید). تعداد راههایی که یک مولکول می تواند ارتعاش کند به تعداد پیوندهایی که آن مولکول دارد و لذا به تعداد اتمهای سازنده آن مولکول بستگی دارد. مثلاً، n -بوتانول $(CH_3CH_2CH_2CHO)$ ، ۳۳ مد ارتعاشی دارد که انرژی اکثر آنها با یکدیگر متفاوت است. تمامی این مدهای ارتعاشی پیک زیرقرمز تولید نمی کنند؛ با این حال، به طوری که در شکل ۲۱-۱۵ نشان داده شده است، طیف n -بوتانول پیچیده است.

جذب زیرقرمز نه تنها توسط مولکولهای آلی انجام می شود، بلکه ترکیبات معدنی ساده مانند CO ، CO_2 ، H_2S ، NO_2 و SO_2 و همچنین انواع مختلف کمپلکسهای فلزی با پیوند کووالانسی نیز جذب دارند.



شکل ۲۱-۱۴. طیفهای انتقال بار



شکل ۲۱-۱۵. طیف زیر قرمز n -بوتانال (n -بوتیرالدهید). توجه کنید که به جای جذب، عبور ترسیم شده است.

۲۱. د. سؤالات و مسائل

۲۱-۱. موارد زیر را به اختصار شرح دهید.

(الف) رنگساز*

(ب) گذار الکترونی یک مولکول

(ج) تابش تکفام*

(د) حالت پایه یک مولکول

(ه) طیف بینی*

(و) فرابنفش خلأ

۲۱-۲. رابطه بین موارد زیر چیست؟

(الف) جذب و عبور؟

(ب) ضریب جذب a و ضریب جذب مولی ϵ ؟

۲۱-۳. شباهت گذار الکترونی با گذار ارتعاشی چیست؟ تفاوت آنها چیست؟

* ۲۱-۴. عواملی را مشخص کنید که باعث می شوند رابطه قانون بیر از خطی بودن منحرف شود.

۲۱-۵. چه نوع گذاری همراه با جذب مولکولی تابشهای زیر است

(الف) تابش زیرقرمز؟

(ب) تابش فرابنفش / مرئی؟

* ۲۱-۶. چرا محلول $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ آبی است؟

- ۷-۲۱. مکانیسم جذب انتقال بار چیست؟ چرا این نوع جذب مورد توجه شیمی تجزیه است؟
- ۸-۲۱*. آحاد ضریب جذب چیست در صورتی که طول مسیر برحسب سانتیمتر و غلظت برحسب آحاد زیر بیان شود
- * (الف) قسمت در میلیون؟
- (ب) میکروگرم در لیتر؟
- * (ج) درصد وزن حجمی؟
- (د) گرم در لیتر؟
- ۹-۲۱. کمیت‌های غایب در جدول زیر را ارزیابی کنید. در صورت نیاز جرم مولی آنالیت را ۲۰۰ در نظر گیرید.

<i>c</i>		<i>b</i>	<i>a</i>	ϵ		
ppm	M	cm	cm ⁻¹ ppm ⁻¹	L mol ⁻¹ cm ⁻¹	%T	A
		۱۰۰		4.23×10^3		* (الف) ۱۷۲
	1.35×10^{-4}		۰.۲۵۸		۴۴.۹	(ب)
		۱۰۰		7.95×10^3		* (ج) ۵۲۰
۱.۷۶			۰.۹۱۲		۳۹.۶	(د)
	1.71×10^{-3}	۰.۱۰۰		3.73×10^3		* (ه) ۸۳
	8.07×10^{-6}	۱۰۰			۸۳.۶	(و)
۳۳.۶		۰.۵				* (ز) ۷۹۸
	7.07×10^{-5}			1.35×10^4	۱۱.۱	(ح)
۵.۲۴				9.78×10^3	۵.۲۳	* (ط) ۵۲۳
	7.19×10^{-5}	۱۰۰				(ی) ۱۷۹

۱۰-۲۱. جذبه‌های زیر را برحسب درصد عبور بیان کنید.

- * (الف) ۵۱۰ (ب) ۹۱۸ (ج) ۳۷۹ (د) ۲۶۱ (ه) ۴۸۵ (و) ۷۰۲

۱۱-۲۱. داده‌های عبور زیر را به جذب تبدیل کنید.

- * (الف) ۲۵٪ (ب) ۵۶۷ (ج) ۳۲.۸٪ (د) ۳۵.۸٪ (ه) ۰.۸۵ (و) ۵۳.۸٪

- * ۱۲-۲۱. درصد عبور محلولی را محاسبه کنید که جذب آن دو برابر محلول در ۲۱-۱۰ است.
- * ۱۳-۲۱. جذب محلولهایی را که عبور آنها نصف محلولهای در ۲۱-۱۱ است محاسبه کنید.
- * ۱۴-۲۱. عبور محلول حاوی KMnO_4 ۴۸ ppm در سلول 1.0 cm در 520 nm برابر 3.09% است. ضریب جذب مولی KMnO_4 را محاسبه کنید.
- * ۱۵-۲۱. بریلیم (II) کمپلکسی با استیل استون (جرم مولی برابر 207.2) تشکیل می دهد. با توجه به اینکه عبور محلولی از 34 ppm از بریلیم (II) چنانچه در سلول 1.0 cm سانتیمتری در 295 nm که طول موج ماکسیمم جذب است اندازه گیری شود، برابر 55.7% است، ضریب جذب مولی را محاسبه کنید.
- * ۱۶-۲۱. ضریب جذب مولی کمپلکس FeSCN^{2+} در 580 nm که طول موج ماکسیمم جذب است، برابر $1.0^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 700$ است. موارد زیر را محاسبه کنید.
- (الف) جذب محلولی $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ در 250 cm از کمپلکس را در 580 nm دور سلول 1.0 سانتیمتری.
- (ب) جذب محلولی را که در آن غلظت کمپلکس دو برابر غلظت در (الف) است.
- (ج) عبور محلول تشریح شده در (الف) و (ب) را
- (د) جذب محلولی را که عبور آن نصف عبور تشریح شده در (الف) است.
- * ۱۷-۲۱. 250 mL از محلولی که حاوی 38 ppm آهن (III) است با مقدار اضافی مناسبی از KSCN مورد عمل قرار می گیرد و تا 50 mL رقیق می شود. جذب محلول حاصل در 580 nm در سلول 250 سانتیمتری چیست؟ (مسئله ۲۱-۱۶ را برای داده های ضریب جذب ببینید).
- * ۱۸-۲۱. ضریب جذب مولی محلول حاوی کمپلکس تشکیل شده بین Bi(III) و تیواوره برابر $1.0^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 932$ در 470 nm است.
- (الف) جذب محلول $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ در 24 cm کمپلکس در 470 nm در سلول 1.0 سانتیمتری چیست؟
- (ب) درصد عبور محلول تشریح شده در (الف) چیست؟
- (ج) غلظت مولی کمپلکس در محلولی که جذب تشریح شده در (الف) را دارد و در 470 nm در سلول 500 سانتیمتری اندازه گیری شود چیست؟
- * ۱۹-۲۱. ضریب جذب مولی کمپلکس تشکیل شده بین Cu(I) و 10 -فناترولین برابر $1.0^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 994$ در 435 nm (طول موج ماکسیمم جذب) است. موارد زیر را محاسبه کنید.
- (الف) جذب محلول $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ در 850 cm کمپلکس را، چنانچه در سلول 1.0 cm در 435 nm اندازه گیری شود.

(ب) درصد عبور محلول در (الف) را

(ج) غلظت محلولی را که در سلول ۵۰۰ cm، جذبی برابر محلول در (الف) دارد.

(د) طول مسیر از درون محلولی $M \times 10^{-5}$ از کمپلکس را که برای داشتن

جذبی برابر جذب محلول در (الف) مورد نیاز است.

۲۰-۲۱. ثابت تعادل برای زوج اسید/باز مزدوج



برابر 8.00×10^{-5} است. با توجه به اطلاعات اضافی زیر

گونه	ضریب جذب مولی		ماکسیمم جذب nm
	۶۰۰ nm	۴۳۰ nm	
HIn	1.23×10^3	8.04×10^3	۴۳۰
In ⁻	6.96×10^3	0.775×10^3	۶۰۰

(الف) جذب در ۴۳۰ nm و ۶۰۰ nm را برای غلظت‌های زیر شناساگر محاسبه کنید:

$1.00 \times 10^{-4} M$ ، $2.00 \times 10^{-4} M$ ، $3.00 \times 10^{-4} M$ ، $4.00 \times 10^{-4} M$ ، $5.00 \times 10^{-4} M$ ، $6.00 \times 10^{-4} M$ ، $7.00 \times 10^{-4} M$ ، $8.00 \times 10^{-4} M$ ، $9.00 \times 10^{-4} M$ ، $1.00 \times 10^{-3} M$

(ب) جذب را به صورت تابعی از غلظت شناساگر رسم کنید.

۲۱-۲۱. ثابت تعادل برای واکنش



برابر 4.2×10^{14} است. ضرایب جذب مولی برای دو گونه عمده در محلول

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ به صورت زیر است.

$\epsilon_1(\text{CrO}_4^{2-})$	$\epsilon_2(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$	λ
1.84×10^3	1.07×10^2	۳۴۵
4.81×10^3	7.28×10^2	۳۷۰
1.88×10^3	1.89×10^2	۴۰۰

چهار محلول توسط حل کردن $1.00 \times 10^{-4} M$ ، $2.00 \times 10^{-4} M$ ، $3.00 \times 10^{-4} M$ ، $4.00 \times 10^{-4} M$ ،

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ در آب و رقیق کردن تا ۱.۰۰ L با بافر $\text{pH} = 5.60$

تهیه شد. مقادیر جذب نظری (سلولهای ۱٫۰۰ cm) برای هر محلول را به دست آورید و داده‌ها را برای (الف) ۳۴۵ nm؛ (ب) ۳۷۰ nm؛ (ج) ۴۰۰ nm رسم کنید.

مراجع

1. American Chemical Society, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 91.
2. D. J. Swinehart, *J. Chem. Educ.*; **1972**, 32, 333.
3. E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, pp. 71-79. New York: Interscience, 1981.
4. M. G. Mellon, *Analytical Absorption Spectroscopy*, pp. 104-106. New York: Wiley, 1950.
5. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1265.

کاربردهای طیف‌بینی جذب مولکولی

طیف‌بینی مولکولی مبتنی بر تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز به مقیاس وسیعی برای شناسایی و تعیین تعداد زیادی از گونه‌های معدنی، آلی و زیست‌شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. طیف‌بینی جذبی فرابنفش / مرئی مولکولی عمدتاً برای تجزیه کمی استفاده می‌شود و یکی از متداولترین روشها در آزمایشگاههای شیمیایی و کلینیکی است. طیف‌بینی جذبی زیرقرمز ابزاری توانمند برای تعیین ساختار هم ترکیبات معدنی و هم ترکیبات آلی است. مضافاً این روش در حال حاضر نقش مهمی در تعیین کمی آلاینده‌های محیطی دارد. در این فصل ابتدا به توصیف دستگاههای طیف‌بینی جذب مولکولی با تأکید آنهایی که از تابش فرابنفش / مرئی استفاده می‌کنند، می‌پردازیم. سپس کاربرد آنها را برای تعیین ترکیبات معدنی، آلی و زیست‌شیمیایی شرح می‌دهیم.

۲۲ - الف. دستگاهها برای اندازه‌گیریهای جذب نوری

اجزای نوری شرح داده شده در بخش ۲۰-ج به طرق متعددی برای تولید دو نوع دستگاه جهت اندازه‌گیریهای جذب تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز ترکیب شده‌اند که عبارت‌اند از طیف‌نورسنجها و نورسنجها. در طیف‌نورسنجها از یک تکفامساز توری یا منشوری برای تأمین یک نوار باریک تابش جهت اندازه‌گیریها استفاده می‌شود. در مقابل، در نورسنجها از صافیهای جذب یا تداخلی برای این هدف استفاده می‌شود. اسپکتروفتومترها از این نظر برتری قابل ملاحظه‌ای دارند که طول‌موج مورد استفاده را می‌توان به طور پیوسته تغییر داد و کل طیفهای جذبی را ثبت کرد. فتومترها از لحاظ سادگی، استحکام و مخارج کم برتری دارند. در اینجا توجه خود را بیشتر بر اسپکتروفتومترها متمرکز می‌سازیم.

فوتومترها برای انتخاب طول موج فیلترها را به کار می‌برند. در اسپکتروفوتومترها برای این هدف از توری یا منشور استفاده می‌شود.

۲۲ الف - ۱. اسپکتروفوتومترهای فرابنفش / مرئی

چندین دو جین الگو از اسپکتروفوتومترها توسط کارخانجات سازنده دستگاهها به بازار عرضه می‌شود. بعضی فقط برای ناحیه مرئی طراحی شده‌اند. برخی دیگر گستره ۱۸۰ تا ۲۰۰ nm در فرابنفش تا کل ناحیه مرئی تا ۷۵۰ یا ۸۰۰ nm را دربر می‌گیرند. تعداد معدودی از دستگاهها می‌توانند گستره فرابنفش / مرئی و همچنین ناحیه زیرقرمز نزدیک تا حدود تقریباً ۳۰۰۰ nm را پوشش دهند.

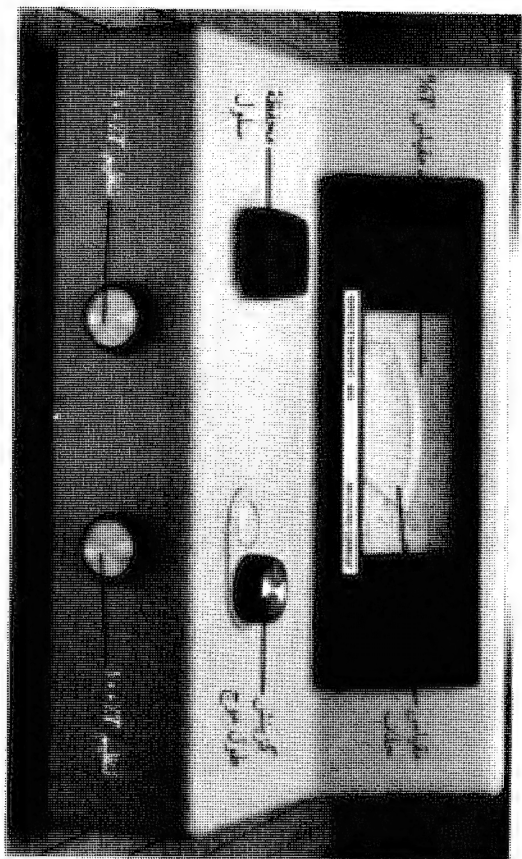
دستگاههای تک پرتوی

طرح یک اسپکتروفوتومتر ساده و ارزان اسپکترونیک ۲۰ که برای ناحیه مرئی طیف طراحی شده است، در شکل ۲۲-۱ نشان داده شده است. شکل اولیه این دستگاه ابتدا در اواسط ۱۹۵۰ به بازار عرضه شد ولی در حال حاضر شکلهای اصلاح شده نشان داده شده در این شکل تولید می‌شود و به مقیاس وسیعی به فروش می‌رسد. این دستگاه در حال حاضر بیش از هر الگوی دیگر اسپکتروفوتومتر در دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرد.

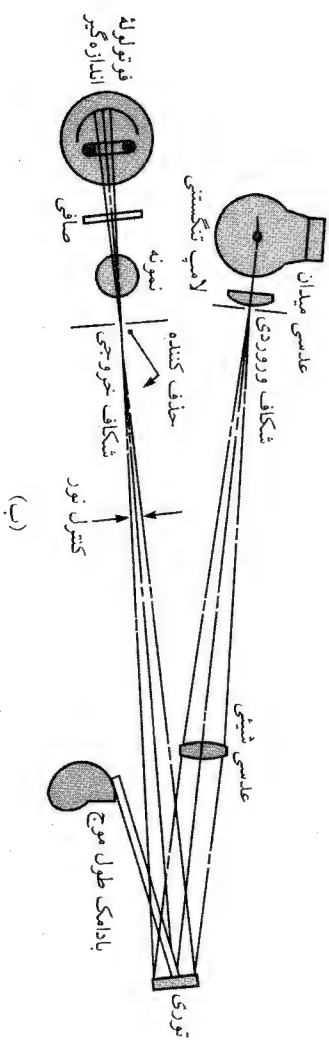
اسپکترونیک ۲۰ به یک منبع نور با رشته تنگستن که با یک منبع توان پایدار کار می‌کند، مجهز است. شدت تابش لامپ به اندازه کافی برای تولید داده‌های جذبی تکرارپذیر ثابت است. تابش از منبع از درون یک شکاف ثابت عبور می‌کند و به سطح یک توری بازتابان می‌رسد. سپس تابش پراشیده از شکاف خروجی عبور کرده و پس از عبور از سلول استوانه‌ای نمونه یا مرجع به فوتولوله می‌رسد. علامت الکتریکی تقویت شده حاصل از آشکارساز یک سنجه با مقیاس ۵۱/۲ اینچی را که برحسب درصد عبور خطی است به حرکت درمی‌آورد؛ صفحه مقیاس همچنین با مقیاس لگاریتمی برحسب جذب مدرج شده است.

اسپکترونیک ۲۰ به یک بستاور مجهز است، پرده‌ای است که هنگام خارج کردن کووت از نگهدارنده آن به طور خودکار بین باریکه و آشکارساز قرار می‌گیرد. وسیله کنترل کننده نور شامل یک شکاف V شکل است که به درون باریکه وارد و یا از آن خارج می‌شود تا شدت باریکه‌ای را که روی فوتولوله می‌افتد کنترل کند (شکل ۲۲-۲ را ببینید).

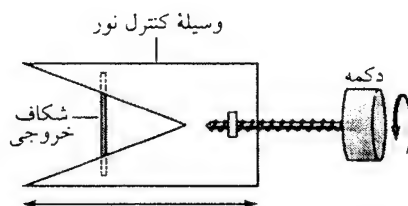
برای به دست آوردن درصد عبور، ابتدا عقربه سنجه در حالی که محفظه نمونه خالی است و بستاور جلوی باریکه را طوری مسدود می‌کند که هیچ تابشی به آشکارساز نمی‌رسد، صفر می‌شود. این عمل استاندارد کردن یا تنظیم $T\%$ نامیده می‌شود، سپس سلول حاوی شاهد به داخل محفظه نگهدارنده سلول وارد شده و عقربه با تنظیم موقعیت شکاف کنترل نور و بنابراین



(الف)



شکل ۱-۲۲. اسپکتروفتومتر اسپکترونیک ۲۰ (ب) نمودار نوری آن



شکل ۲۲-۲. نمایش انتهای شکاف خروجی اسپکتروفتومتر اسپکترونیک ۲۰ نشان داده شده در شکل ۲۲-۱ که وسیله کنترل نور را نشان می‌دهد.

با مقدار نور رسیده به آشکارساز، به نشانه $T. ۱۰۰\%$ آورده می‌شود. این تنظیم را استاندارد کردن یا تنظیم $T. ۱۰۰\%$ می‌نامند. در نهایت، نمونه در محفظه سلول قرار داده شده، و درصد عبور یا جذب مستقیماً از صفحه سنج خوانده می‌شود.

گستره طیفی اسپکترونیک ۲۰ از ۳۴۰ تا ۶۲۵ nm است (یک فوتولوله فرعی این گستره را به ۹۵۰ nm افزایش می‌دهد). خصوصیات دیگر این دستگاه شامل پهنای نوار مؤثر ۲۰ nm و صحت طول موج ۲۵ nm \pm است.

تنظیم $T. ۰\%$ و $T. ۱۰۰\%$ باید فوراً قبل از هر اندازه‌گیری عبور یا جذب انجام شود.

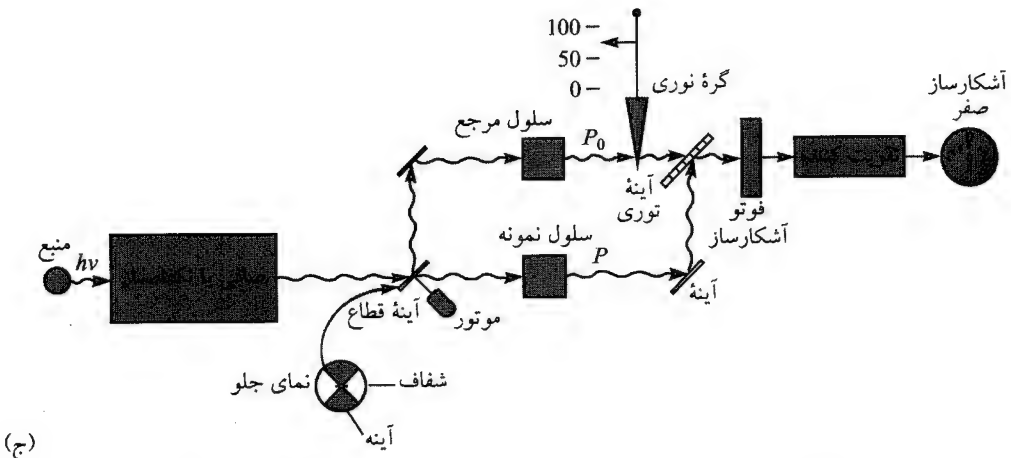
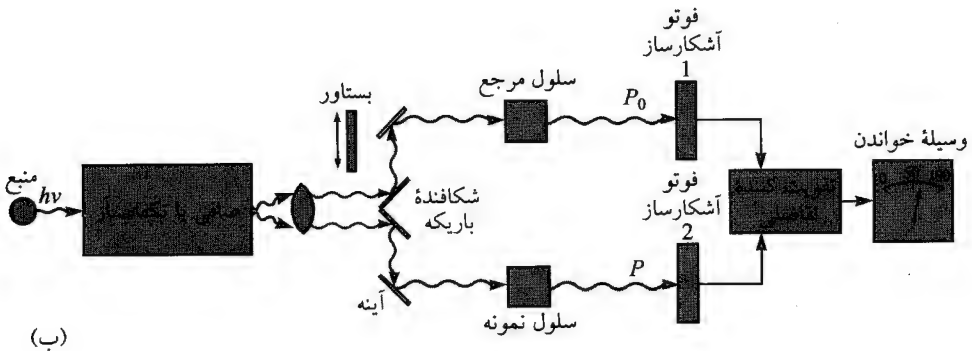
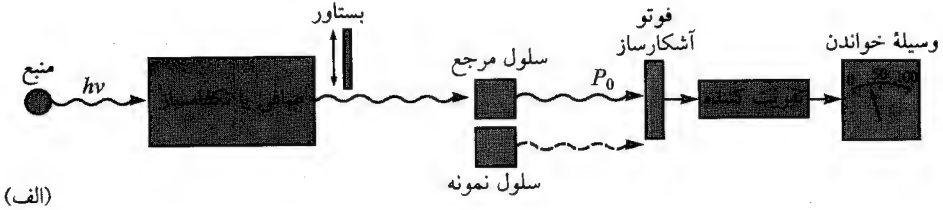
برای کسب اندازه‌گیری‌های عبور تکرارپذیر، لازم است که توان تابشی منبع طی زمان تنظیم $T. ۱۰۰\%$ و زمان خواندن $T. ۰\%$ از روی سنج ثابت باقی بماند.

دستگاه‌های تک پرتوی مانند اسپکترونیک ۲۰، برای اندازه‌گیری‌های جذبی کمی در یک طول موج تک بسیار مناسب‌اند. مزایای مشخصه این دستگاه عبارت‌اند از، سادگی دستگاه‌وری، مخارج کم و آسانی تعمیر و نگهداری آن.

دستگاه‌های تک پرتوی برای اندازه‌گیری‌های هم در ناحیه فرابنفش و هم مرئی توسط سازندگان دستگاهی مختلف عرضه می‌شود. حد پایینی گستره طول موج برای این دستگاه‌ها ۱۹۰ تا ۲۱۰ nm و حد بالای آن از ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ nm است. تمام این دستگاه‌ها به لامپ‌های تنگستن و دوتریم یا هیدروژن تعویض‌پذیر مجهزند. اکثر این دستگاه‌ها فوتو تکثیرکننده را به عنوان آشکارساز و توری را برای پاشاندن تابش به کار می‌گیرند. برخی از این دستگاه‌ها به وسایل قرائت رقمی مجهزند؛ برخی دیگر سنج‌های بزرگ را به کار می‌گیرند. گستره قیمت این دستگاه‌ها از ۲۰۰۰ \$ تا ۸۰۰۰ \$ است.

دستگاه‌های دو پرتوی

بسیاری از فتومترها و اسپکتروفتومترهای جدید بر اساس طرح دو پرتوی استوارند. یک دستگاه دو پرتوی که در آن دو باریکه در فضا به وسیلهٔ یک آینهٔ V شکل به نام شکافندهٔ باریکه تشکیل می‌شود در شکل ۳-۲۲ ب نشان داده شده است. باریکه از داخل محلول شاهد عبور و به یک فوتو آشکارساز برخورد می‌کند، و حال آنکه دومی به طور همزمان از داخل نمونه عبور کرده و



شکل ۳-۲۲. طرح‌های دستگاه برای فتومترها و اسپکتروفتومترها: (الف) دستگاه تک‌پرتوی؛ (ب)

دستگاه دو پرتوی با باریکه‌های جدا شده در فضا؛ (ج) دستگاه دو پرتوی باریکه‌های جدا شده در زمان

به یک فوتو آشکارساز جفت و جور شده دوم می‌رسد. دو خروجی تقویت‌شده، و نسبت آنها (یا لگاریتم نسبت آنها) به طور الکترونیکی تعیین و روی وسیله خواندن و یا نگاره ثابت نشان داده می‌شود. با دستگاههای دستی، اندازه‌گیری یک عمل دو مرحله‌ای است: اول، تنظیم صفر با قراردادن یک بستاور بین گزینشگر و شکافنده باریکه انجام می‌شود. دوم، بستاور باز شده و عبور یا جذب مستقیماً از روی سنجه خوانده می‌شود.

دستگاههای دو پرتوی یا دو پرتوی در فضا یا دو پرتوی با زمان هستند.

نوع دوم دستگاه دو پرتوی در شکل ۲۲-۳ ج نشان داده شده است. در اینجا باریکه‌ها با زمان توسط آینه قطع چرخانی جدا می‌شوند که کل باریکه حاصل از تکفامساز را ابتدا به داخل سلول مرجع و سپس به داخل سلول نمونه هدایت می‌کند. تپهای تابش به وسیله آینه قطع دیگری دو مرتبه ترکیب می‌شوند که یک تپ را به آشکارساز عبور می‌دهد و دیگری را باز می‌تاباند. همان‌طور که در شکل ۲۲-۳ ج با نماد «نمای جلو» نشان داده شده است، آینه قطع که با موتور حرکت می‌کند، از قطعات مدور تشکیل شده است که نصف آنها آینه‌ای و نصف دیگر شفاف است. بخشهای کلوچه‌ای شکل به وسیله قابهایی از یک فلز سیاه‌شده در جای خود نگهداری می‌شوند و متناوباً باریکه را قطع و از رسیدن آن به آشکارساز جلوگیری می‌کنند. مدار آشکارساز برای استفاده از این تناوبها جهت انجام تنظیم T ، برنامه‌ریزی شده است.

دستگاه نشان داده شده در شکل ۲۲-۳ ج از نوع صفر است که در آن باریکه عبور کرده از داخل حلال تضعیف می‌شود تا شدت آن معادل شدت باریکه عبور کرده از نمونه شود. تضعیف در این طرح با یک گوه نوری انجام می‌شود که عبور آن به طور خطی در امتداد طول آن کاهش می‌یابد. بنابراین، نقطه صفر با حرکت دادن گوه در داخل باریکه به دست می‌آید و این موقعی است که دو تپ الکتریکی نشان داده شده به وسیله آشکارساز صفر، یکسان باشند. سپس عبور (یا جذب) مستقیماً از عقربه متصل به گوه خوانده می‌شود.

منبع نور و الکترونیک آشکارساز در دستگاههای دو پرتوی لازم نیست به اندازه دستگاههای تک پرتوی پایدار باشند، زیرا در اولی تنظیم T ، ۰٪ و T ، ۱۰۰٪ تقریباً به طور همزمان با اندازه‌گیری T انجام می‌شود.

دستگاههای دو پرتوی این برتری را دارند که قادرند تمام تغییرات بجز نوسانات با کوتاهترین مدت در خروجی تابشی منبع و همچنین سوق در آشکارساز و تقویت‌کننده را جبران کنند. اینها همچنین تغییرات وسیع در شدت منبع با تغییر طول را جبران می‌کنند (شکلهای

۲۰-۶ ب و ۲۰-۸ را ببینید). به علاوه، دستگاههای دو پرتوی برای ثبت پیوسته طیفهای عبور یا جذب بسیار مناسب‌اند. در نتیجه اغلب دستگاههای ثبات فرابنفش و مرئی جدید دو پرتوی‌اند (معمولاً با زمان). بسیاری از اسپکتروفتومترهای زیرقرمز نیز بر این اساس طراحی شده‌اند.

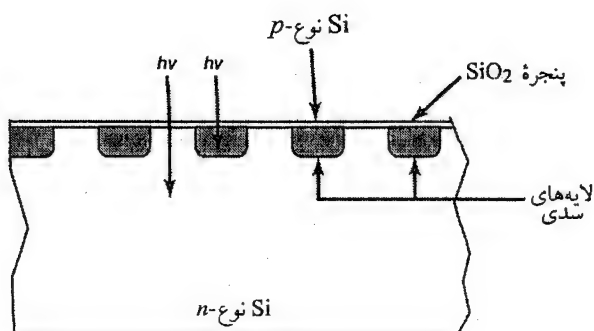
دستگاههای چند کانالی

طیف‌سنجهای چند کانالی یا آرایه دیودی، محصولات فن‌آوری نور الکترونیکی جدید هستند که امکان ثبت سریع کل طیف ناحیه فرابنفش یا مرئی را فراهم کنند. قلب این دستگاهها آرایه‌ای از چند صد آشکارساز دیود سیلیسیمی (صفحه ۶۰۸) است که روی یک تراشه سیلیسیمی تک در شکل ۲۲-۴ نشان داده شده است، مجاور یکدیگر ساخته شده‌اند. نوعاً طول این تراشه‌ها ۱ تا ۶ cm و پهنای هر دیود ۱۵ ر.ه تا ۵۰ mm ر.ه است. همچنین تراشه حاوی یک خازن و یک کلید الکترونیکی برای هر دیود است. یک ثبات میدله رانده‌شده با کامپیوتر متناوباً هر کلید را به طور لحظه‌ای می‌بندد که باعث می‌شود هر خازن تا ۵۷- باردار شود. تابش برخوردکننده به سطح دیود باعث تخلیه جزئی خازن مربوط می‌شود. این بار تلف‌شده طی سیکل بعدی جبران می‌شود. جریان حاصل از این باردارشدن که متناسب با توان تابش است، تقویت رقیمی و در حافظه کامپیوتر ذخیره می‌شود. با قراردادن یک یا دو عدد از این آرایه‌های دیودی در امتداد سطح کانونی یک تکفامساز توری‌دار، کل طول موجها را می‌توان به طور همزمان نظارت و داده‌ها را برای کل یک طیف جمع‌آوری و در یک ثانیه یا کمتر ذخیره کرد.

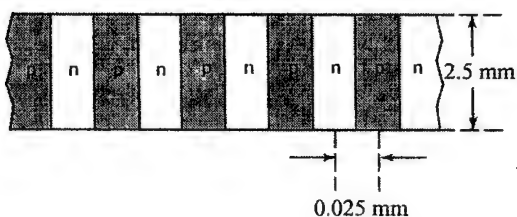
نمودار نوری یک طیف نورسنج فرابنفش / مرئی چندکانالی نوعی در شکل ۲۲-۵ نشان داده شده است. به علت تعداد کم اجزای نوری، کارایی تابشی آن در مقایسه با طیف نورسنجهای متداول خیلی بیشتر است. در نتیجه، یک لامپ دوتریم تک می‌تواند به عنوان منبع نه تنها برای ناحیه فرابنفش، بلکه برای ناحیه مرئی (تا ۸۲۰ nm) به کار رود. تابش بعد از عبور از درون حلال یا محلول آنالیت، روی یک شکاف ورودی متمرکز شده و سپس به سطح یک توری باز تابان می‌رسد. آشکارساز یک آرایه دیودی متشکل از ۳۱۶ عنصر، هر یک به اندازه ۵ mm ر.ه $18 \times$ است. پاشندگی توری و اندازه عناصر دیودها به نحوی است که تفکیک ۲ nm در طول تمام ناحیه طیفی به دست می‌آید. از آنجا که این سیستم هیچ قسمت متحرکی ندارد، تکرارپذیری

عکس آشکارسازهای آرایه دیودی در تصویر رنگی شماره ۱۹ نشان داده شده است.

آشکارساز در طیف‌سنج HP ۸۴۵۲A نشان داده شد در شکل ۲۲-۵ شامل ۳۱۶ آشکارساز دیودی مجزا است؛ هر یک از این دیودها به خازن و کلید قطع و وصل خود متصل است و تماماً روی یک تراشه سیلیسیمی تک ساخته شده‌اند.

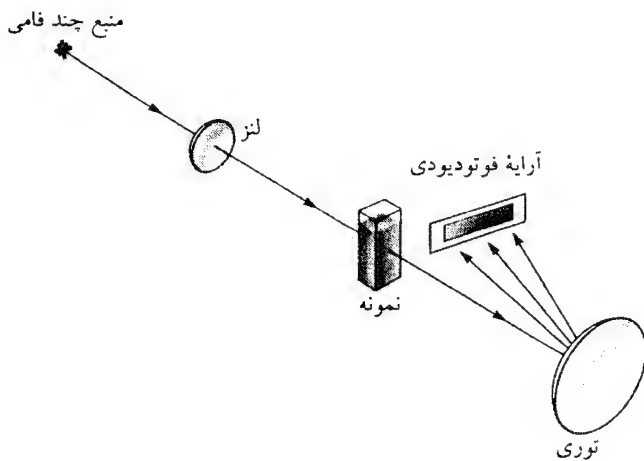


(الف)



(ب)

شکل ۴-۲۲. یک آشکارساز آرایه دیودی خطی بایاس معکوس: (الف) سطح مقطع؛ (ب) نما از بالا



شکل ۵-۲۲. نمودار یک طیف نورسنج چند کانالی مبتنی بر توری و آشکارساز فوتودیودی

طول موج از یک پویش به پویش دیگر فوق العاده زیاد است. برای یک پویش از ۲۰۰ تا ۸۲۰ nm با این دستگاه یک ۱۰ ثانیه زمان لازم است. به هر حال، به منظور بهبود دقت اندازه گیری، طیفها معمولاً برای یک ثانیه یا بیشتر پویش شده و اطلاعات در حافظه کامپیوتر برای متوسط گیری بعدی جمع آوری می شود. با چنین زمان پرتو دهی کم، تجزیه نوری نمونه علی رغم قرار گرفتن نمونه بین منبع و تکفامساز، به حداقل می رسد. پایداری منبع و سیستم الکترونیکی به نحوی است که علامت حاصل از حلال ($T/100$) را باید تنها هر پنج تا ده دقیقه مشاهده و ذخیره کرد. اسپکتروفتومتر نشان داده شده در شکل ۲۲-۵ به نحوی طراحی شده است که می تواند به بیشتر سیستم های کامپیوتر شخصی متصل شود. قیمت این دستگاه (بدون کامپیوتر) حدود ۷۰۰۰ تا ۹۰۰۰ دلار است.

۲۲ الف - ۲. طیف نورسنج زیرقرمز

دو نوع طیف سنج در طیف بینی زیرقرمز وجود دارد: پاشنده و تبدیل فویه.

دستگاه های پاشنده

دستگاه های زیرقرمز پاشنده با اسپکتروفتومتر دو پرتو نشان داده شده در شکل ۲۲-۳ ج در موقعیت محل سلول نسبت به تکفامساز تفاوت دارند. در اغلب دستگاه های فرابنفش / مرئی، سلولها بین تک رنگ کننده و آشکارساز قرار می گیرند تا از تجزیه نورشیمیایی که ممکن است در اثر نوردهی نمونه ها با توان کامل منبع روی دهد، جلوگیری می شود. در مقابل، تابش زیرقرمز، به اندازه کافی پراثری نیست که بتواند تجزیه نوری را انجام دهد؛ لذا محفظه سلول می تواند بین منبع و تک رنگ کننده باشد. این آرایش دارای این برتری است که هر تابش پراکنده تولید شده ای در محفظه سلول، تا حد زیادی می تواند به وسیله تک رنگ کننده حذف شود.

همان طور که در بخش ۲۰ ج نشان داده شد، اجزای سازنده دستگاه های زیرقرمز از نظر جزئیات با دستگاه های فرابنفش و مرئی تفاوت زیادی دارند. بنابراین، منابع زیرقرمز به جای لامپ دوتریم یا تنگستن جامدات گرما داده شده اند، توری های زیرقرمز در مقایسه با توری های لازم برای تابش فرابنفش / مرئی خشن ترند، و آشکارسازهای زیرقرمز به جای فوتون به گرما جواب می دهند. به علاوه، اجزای دستگاه های زیرقرمز از نمک های پرداخت شده مانند سدیم کلرید یا پتاسیم برمید ساخته شده اند.

دستگاه های تبدیل فوری

موقعی که اولین بار اسپکترومترهای تبدیل فوری زیرقرمز در اوایل ۱۹۷۰ به بازار عرضه شد،

حجم و گرانیقیمت بودند (بیشتر از ۱۰۰۰۰۰۰ دلار) و به تنظیم مکانیکی مکرر نیاز داشتند. به این دلایل، استفاده از آنها به کاربردهای ویژه‌ای محدود می‌شد که در آنها مشخصات منحصر به فرد (سرعت زیاد، تفکیک بالا، حساسیت زیاد و دقت و صحت بی‌نظیر طول موج) لازم بود. هم‌اکنون اندازه اسپکترومترهای تبدیل فوری به مقیاس آزمایشگاهی کاهش یافته است، اعتمادپذیرند و نگهداری آنها آسان است. علاوه بر این، قیمت الگوهای ساده‌تر به نحوی کاهش یافته که در حال رقابت با تقریباً ساده‌ترین دستگاههای پاشنده‌اند. به این دلایل، در اکثر آزمایشگاهها دستگاههای تبدیل فوری زیرقرمز کلاً جایگزین دستگاههای پاشنده شده‌اند.

دستگاههای تبدیل فوری هیچ عنصر پاشنده‌ای ندارند و تمام طول موجها به طور همزمان آشکارسازی و اندازه‌گیری می‌شوند. برای به دست آوردن توان تابش به صورت تابعی از طول موج، لازم است علامت منبع طوری مدوله شود که بتوان آنرا با تبدیل فوری که یک عمل ریاضی است و به یک کامپیوتر با سرعت زیاد نیاز دارد، رمزگشایی کرد. نظریه اندازه‌گیریهای تبدیل فوری خارج از محدوده این کتاب است [۲].

بجز ارزاترین طیف‌سنجها، دستگاههای جدید زیرقرمز از نوع تبدیل فوریه‌اند.

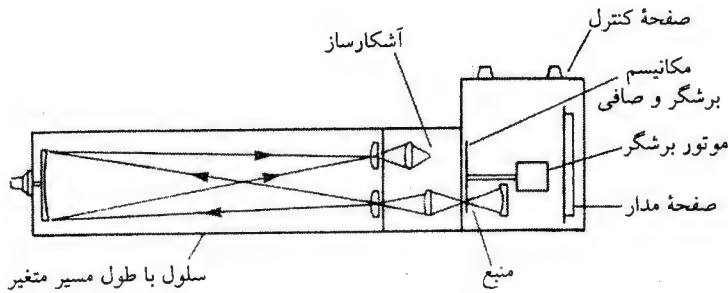
۲۲ الف - ۳. نورسنجها

نورسنجهایی که تابش فرابنفش، مرئی، یا زیرقرمز را برای هدفهای مختلفی به کار می‌گیرند، به بازار عرضه می‌شوند. بیشترین کاربرد متداول آنها مربوط به نظارت مایعات و گازها در واحدهای صنعتی است، جایی که سادگی، مقاوم بودن و سهولت نگهداری آنها امتیازی است. نورسنجها همچنین در کاربردهایی که در آنها حمل دستی مهم است، استفاده می‌شوند. در نهایت، نورسنجها اغلب به علت فشردگی و سادگی، به عنوان آشکارساز در کروماتوگرافی مایع به کار گرفته می‌شوند. جایی که خلوص طیفی بالا مهم نباشد (که اغلب مهم نیست)، صحت و دقت اندازه‌گیری با فتومترها تقریباً در حدود اسپکتروفتومترهاست. معایب نورسنجها عبارت از تطبیق‌پذیری کمتر آنها، عدم توانایی آنها برای تولید کل طیفها و پهنای نوار مؤثر پهنتر آنها.

نکته ۱-۲۲

فتومترهای زیرقرمز برای تعیین روزمره آلاینده‌های جو

نمودار نوری یک فتومتر زیرقرمز که برای تعیین کمی روزمره آلاینده‌های آلی در جو طراحی شده است، در شکل ۲۲-الف آمده است. منبع متشکل از یک میله سرامیکی پیچیده‌شده با سیم نیکروم و ترانسیدوسر یک آشکارساز پیروالکتریکی است. فیلترهای تداخلی متنوعی که در گستره از ۳۰۰۰ تا 750 cm^{-1} یا $3\text{ }\mu\text{m}$ تا $13\text{ }\mu\text{m}$ تابش را عبور



شکل ۲۲-الف. تجزیه‌گر گازی زیرقرمز قابل حمل برای آلاینده‌های هوا

می‌دهد، در دسترس‌اند؛ هر کدام برای تعیین ترکیب ویژه‌ای طراحی شده است. صافی‌ها به سهولت تعویض‌پذیرند. نمونه‌های گازی به وسیله پمپی که با باتری کار می‌کند، به داخل سلول وارد می‌شوند. طول مسیر سلول همان‌طور که نشان داده شده است، ۵ m است؛ یک سری آینه بازتابان (نشان داده نشده است) افزایش طول سلول را تا ۲۰ m، با نمونه‌های ۵ m متری ممکن می‌سازد. این خاصیت به مقیاس وسیعی باعث افزایش گستره غلظتی دستگاه می‌شود.

حساسیت گزارش‌شده فتومتر در حدود چنددهم ppm برای اجسامی مانند اکریلونیتریل، هیدروکربنهای کلردار شده: کربن مونوکسید، فسژن و هیدروژن سیانید است.

۲۲ ب. طیف نورسنجی و نورسنجی فرابنفش / مرئی

از آنجا که طیف بیشتر ترکیبات در محلول متشکل از یک یا حداکثر تعداد معدودی پیک پهن بدون ساختار ظریف است که برای شناسایی مطمئن مورد نیاز است، لذا کاربردهای کیفی طیف‌بینی فرابنفش / مرئی محدود است. در مقابل، این روش یکی از توانمندترین و متداولترین وسایل برای اندازه‌گیری کمی است [۳]. مشخصات مهم طیف نورسنجی و فرابنفش / مرئی عبارت‌اند از کاربردپذیری وسیع برای سیستمهای آلی، معدنی، و زیست‌شیمیایی؛ حساسیت خوب؛ حدود آشکارسازی از 10^{-4} تا 10^{-7} M؛ گزینش‌پذیری متوسط تا زیاد؛ صحت و دقت معقول (خطاهای نسبی در گستره ۱٪ تا ۳٪ و با تکنیکهای ویژه، تا کمتر از چنددهم درصد)؛ و سرعت و راحتی کار. علاوه بر این، روشهای طیف نورسنجی به آسانی خودگردان می‌شوند.

مهمترین کاربرد طیف نورسنجی فرابنفش / مرئی کمی است، در حالی که برای طیف نورسنجی زیرقرمز، کاربرد کیفی است.

بسیاری از دستگاههای تجزیه‌ای خودگردان براساس اندازه‌گیریهای نورسنجی و طیف نورسنجی استوارند.

۲۲ ب - ۱. دامنه کاربرد

کاربردهای روش طیف نورسنجی مولکولی متعدد و متغیر است. خواننده می‌تواند اطلاعاتی راجع به دامنه طیف نورسنجی با مطالعه مقالات مروری در سالانه منتشره در مجله شیمی تجزیه [۴] و همچنین تک نگاشتهای راجع به این موضوع به دست آورد [۵].

کاربرد در گونه‌های جاذب

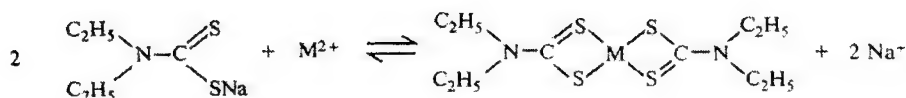
بسیاری از گروههای رنگساز معمول آلی در جدول ۲۱-۲ نشان داده شده است. تعیین ترکیبات آلی حاوی یک یا بیشتر از این گروهها با طیف نورسنجی امکانپذیر است؛ بسیاری از این گونه کاربردها را می‌توان در نوشتارها مشاهده کرد.

تعدادی از ترکیبات معدنی نیز جذب می‌کنند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، بسیاری از یونها فلزات واسطه و کمپلکسهای آنها در محلول رنگی‌اند و لذا می‌توان آنها را با اندازه‌گیری طیف نورسنجی تعیین کرد. علاوه بر این، گونه‌های دیگری مانند یونهای نیتريت، نترات و کرومات، اکسیدهای نیتروژن، هالوژنهای عنصری و اوزون پیکهای جذبی مشخصه نشان می‌دهند.

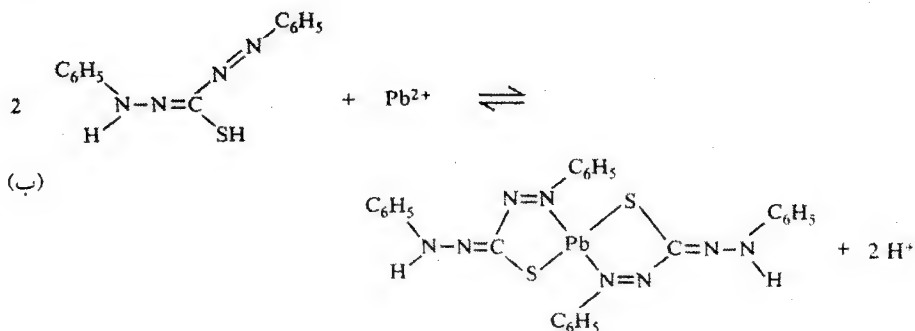
کاربرد در گونه‌های ناجاذب

بسیاری از آنالیت‌های ناجاذب هم معدنی و هم آلی را می‌توان به طریقه نورسنجی با واکنش دادن آنها با واکنشگرهای رنگسازی که محصولات تولید می‌کنند که در ناحیه فرابنفش و مرئی قویاً جذب دارند، تعیین کرد. موفقیت کاربرد چنین واکنشگرهای رنگسازی معمولاً به تکامل واکنش آنها با آنالیت بستگی دارد.

واکنشگرهای معدنی نوعی عبارت‌اند از: یون تیوسیانات برای آهن، کبالت، و مولیبدن؛ آنیون هیدروژن پروکسید برای تیتانیم و انادیم و کروم؛ یون یدید برای بیسموت، پالادیم و تلوریم. واکنشگرهای آلی که کمپلکسهای رنگی پایدار با کاتیونها تشکیل می‌دهند از اهمیت بیشتری برخوردارند. مثالهایی متداول عبارت‌اند از دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات برای مس، دی‌فنیل - تیوکاربازون برای سرب، ۱، ۱۰ - فنانترولین برای آهن و دی‌متیل‌گلی‌اکسیم برای نیکل. واکنش تشکیل رنگ برای دو واکنشگر اول در شکل ۲۲-۶ نشان داده شده است. ساختار کمپلکس ۱، ۱۰ - فنانترولین با آهن (II) در صفحه ۴۵۹ نشان داده شده است، واکنش نیکل (II) با دی‌متیل گلی‌اکسیم برای تشکیل یک رسوب قرمز در صفحه ۱۷۳ آمده است. در کاربرد این واکنشگر برای تعیین نیکل به روش نورسنجی، محلول آبی از این کاتیون با عامل کی‌لیت‌ساز حل شده در یک



(الف)



(ب)

شکل ۲۲-۶. واکنشگرهای کی لیت ساز نوعی برای جذب: (الف) دی اتیل دی تیوکاربامات؛ (ب) دی فنیل - تیوکاربازون

حلال آلی امتزاج ناپذیر استخراج می شود. جذب محلول آلی قرمز روشن این کمپلکس به عنوان معیاری از غلظت کاتیون عمل می کند.

واکنشگرهای دیگری موجودند که با گروههای عاملی آلی واکنش می کنند تا رنگهایی تولید کنند که برای تجزیه کمی مفیدند. مثلاً، رنگ قرمز کمپلکسهای ۱ به ۱، تشکیل شده بین الکلهای آلفاتییک با وزن مولکولی کم و سریم (IV) را می توان برای اندازه گیری کمی چنین الکلهایی به کار برد.

صدها واکنشگر کی لیت ساز برای تعیین غلظت کاتیونهای مختلف معدنی ابداع شده است.

۲۲ ب-۲. جزئیات روش کار

اولین مرحله در هر روش نورسنجی یا طیف نورسنجی، یافتن شرایطی است که یک رابطه تکرارپذیر (ترجیحاً خطی) بین جذب و غلظت آنالیت به دست دهند.

انتخاب طول موج

برای به دست آوردن ماکسیمم حساسیت، اندازه گیریهای جذب اسپکتروفتومتری معمولاً در طول موجی که منطبق با یک پیک جذبی است انجام می شود، زیرا حساسیت (تغییر در جذب به

ازای یک واحد غلظت) در این نقطه بیشترین است. به علاوه، منحنی جذب در ماکسیمم معمولاً مسطح است که به پیروی خوبی از قانون بیر (شکل ۵-۲۱ را ببینید) و عدم قطعیت کمتر حاصل از شکست در تکرار دقیق نشانش طول موج دستگاه منجر می شود.

معمولاً یک طول موج پیک برای اندازه گیریهای طیف نورسنجی کمی به کار برید.

متغیرهای مؤثر بر جذب

متغیرهای متداولی که بر طیف جذبی یک جسم تأثیر می گذارند عبارت اند از نوع حلال، pH، محلول، دما، غلظتهای بالای الکترولیت و حضور اجسام تداخل کننده. آثار این متغیرها را باید دانست و شرایط تجزیه را طوری انتخاب کرد که جذب آنالیت تحت تأثیر تغییرات جزئی و غیرقابل کنترل قرار نگیرد.

تمیزکردن و دستکاری سلولها

تجزیه طیف نورسنجی دقیق به سلولهای با کیفیت بالای جفت و جور شده نیاز دارد. این سلولها باید به طور منظم نسبت به یکدیگر برای آشکارسازی تفاوتهایی که می تواند از خراشها، حک شدگی و فرسودگی ناشی شود، درجه بندی شوند. به کارگیری روشهای مناسب برای تمیزکردن سلولها از اهمیت یکسانی برخوردار است.

دریچه های نوری سلولها را لمس نکنید، زیرا مشخصات عبور آنها می تواند به وسیله اثر انگشتان تغییر کند.

هرگز سلولها را در گرمخانه خشک نکنید.

جذب اندازه گیری شده یک محلول تا حدی از یک دستگاه به دستگاه دیگر تفاوت دارد. بنابراین، اندازه گیری هرگز نباید مبتنی بر ضریب جذب مولی در نوشتارها باشد.

تعیین رابطه بین جذب و غلظت

استانداردهای درجه بندی برای یک آنالیز فتومتری یا اسپکتروفتومتری تا حد ممکن باید با ترکیب کلی نمونه های واقعی نزدیک باشند و گستره مناسبی از غلظتهای آنالیت را دربرگیرند. به ندرت، می توان فرض کرد که از قانون بیر پیروی می شود و تنها یک استاندارد را برای تعیین ضریب جذب مولی به کار برد. نتایج یک تجزیه مبتنی بر مقادیر ضریب جذب مولی در نوشتارها حتی از صحت کمتری برخوردارند.

روش افزایش استاندارد

ساخت استانداردهایی که شباهت بسیار زیادی از لحاظ ترکیب شیمیایی با نمونه داشته باشند، اگر ناممکن نباشد، بسیار دشوار است. تحت چنین شرایطی، روش افزایش استاندارد می‌تواند مفید باشد. در این روش، مقدار معلومی از آنالیت به حجم دومی از نمونه اضافه می‌شود. در صورتی که از قانون بیر پیروی شود (که این باید به‌طور تجربی تأکید شود)، تفاوت در جذب برای محاسبه غلظت آنالیت در نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای جزئیات بیشتر راجع به روش افزایش استاندارد صفحه ۷۱۴ را ببینید.

مثال ۱-۲۲

کارهای لازم روی یک نمونه ۲۰۰ میلی‌لیتری از ادرار با افزایش واکنشگری که با فسفات رنگ تولید می‌کند انجام شد و سپس نمونه تا حجم ۱۰۰ mL رقیق گردید. اندازه‌گیری فتومتری برای فسفات در یک حجم ۲۵۰ میلی‌لیتری جذبی برابر ۰٫۴۲۸ به دست داد. افزایش ۱۰۰ mL از یک محلول حاوی ۰٫۵۰۰ mg از فسفات به یک حجم ۲۵۰ میلی‌لیتری دیگر، جذبی معادلی ۰٫۵۱۷ تولید کرد. با استفاده از این داده‌ها، میلی‌گرمهای فسفات در هر میلی‌لیتر از نمونه را محاسبه کنید.

جذب مربوط به اندازه‌گیری دوم باید برای رقت تصحیح شود:

بنابراین،

$$\text{جذب تصحیح شده} = ۰٫۵۱۷ \times \frac{۲۶۰ \text{ mL}}{۲۵۰ \text{ mL}} = ۰٫۵۳۸$$

$$۰٫۱۱۰ = ۰٫۴۲۸ - ۰٫۵۳۸ = \text{جذب مربوط به } ۰٫۵۰۰ \text{ mg فسفات}$$

$$۰٫۱۹۵ \text{ mg} = ۰٫۵۰ \text{ mg} \times \frac{۰٫۴۲۸}{۰٫۱۱۰} = \text{وزن فسفات در } \frac{۲۵۰ \text{ mL}}{۱۰۰ \text{ mL}} \text{ از نمونه}$$

در نهایت

$$\text{غلظت فسفات} = \frac{۱۰۰ \text{ mL}}{۲۵۰ \text{ mL}} \times ۰٫۱۹۵ \text{ mg} \times \frac{۱}{۲۰۰ \text{ mL}} = ۰٫۳۹۰ \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$$

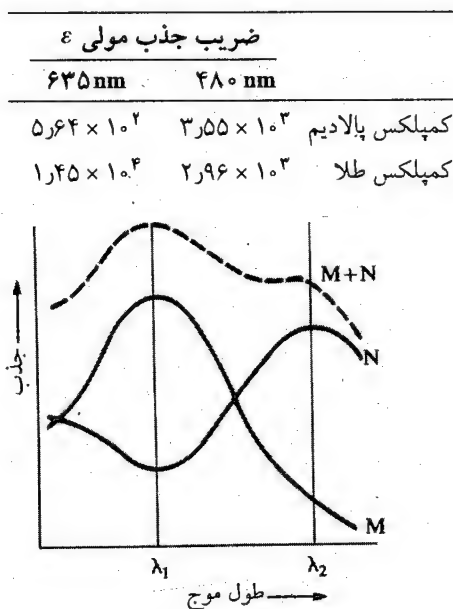
تجزیه مخلوطها

کل جذب یک محلول در هر طول موج برابر است با مجموع جذب اجزای منفرد آن در محلول (معادله ۶-۲۱). این رابطه در اصل تعیین غلظت اجزای یک مخلوط را حتی اگر از لحاظ طیفی همپوشانی کامل داشته باشند، ممکن می‌سازد. مثلاً طیف یک محلول حاوی مخلوط گونه M و

گونه N و همچنین طیفهای اجزای سازنده منفرد در شکل ۷-۲۲ نشان داده شده است. به طور واضح طول موجی وجود ندارد که در آن جذب صرفاً به یکی از این اجزا مربوط باشد. برای تجزیه این مخلوط، ضریب جذب مولی ابتدا برای M و N در طول موجهای λ_1 و λ_2 با استانداردهای کافی تعیین می شود تا مطمئن شویم که از قانون بیر در یک گستره جذب که دربرگیرنده جذب نمونه است، پیروی می شود. توجه داشته باشید که طول موجهای برگزیده طول موجهایی اند که در آنها دو طیف تفاوت قابل توجهی با یکدیگر دارند. لذا، در λ_1 ، ضریب جذب مولی جزء M بسیار بزرگتر از ضریب جذب مولی جزء N است. عکس این حالت برای λ_2 صادق است. برای تکمیل تجزیه، جذب مخلوط در همان دو طول موج تعیین می شود. مثال ۷-۲۲ نشان می دهد که چگونه ترکیب مخلوط از داده هایی از این نوع به دست می آید.

مثال ۷-۲۲

پالادیم (II) و طلای (III) را می توان همزمان از طریق واکنش با متیومپرازین ($C_9H_{24}N_2S_2$) تجزیه کرد. ماکسیمم جذب برای کمپلکس پالادیم در 480 nm ، و برای کمپلکس طلا در 635 nm است. داده های ضرایب جذب مولی در این طول موجها در زیر داده شده است.



شکل ۷-۲۲. طیف جذبی یک مخلوط دو جزئی (M + N) با طیفهای اجزای سازنده منفرد

به یک نمونه ۲۵٫۰ میلی‌لیتری مقداری اضافی از متیومپرازین اضافه و سپس حجم آن تا ۵۰ mL رقیق شد. در صورتی که محلول رقیق شده جذبی برابر ۰٫۵۳۳ در ۴۸۰ nm و ۰٫۵۹۰ در ۶۳۵ nm در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری داشته باشد، غلظت مولی c_{Pd} ، $Pd(II)$ و $Au(III)$ ، c_{Au} را در نمونه محاسبه کنید.

در ۴۸۰ nm

$$0.533 = (3.55 \times 10^3)(1.00) \times c_{Pd} + (2.96 \times 10^3)(1.00) \times c_{Au}$$

یا

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - 2.96 \times 10^3 \times c_{Au}}{3.55 \times 10^3}$$

در ۶۳۵ nm

$$0.590 = (5.64 \times 10^2)(1.00) \times c_{Pd} + (1.45 \times 10^4)(1.00) \times c_{Au}$$

از جانشینی برای c_{Pd} در این رابطه داریم

$$0.590 = \frac{5.64 \times 10^2 (0.533 - 2.96 \times 10^3 \times c_{Au})}{3.55 \times 10^3} + 1.45 \times 10^4 \times c_{Au}$$

$$= 0.847 - 4.70 \times 10^2 \times c_{Au} + 1.45 \times 10^4 \times c_{Au}$$

$$c_{Au} = \frac{0.590 - 0.847}{1.403 \times 10^4} = 3.60 \times 10^{-5} M$$

و

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - (2.96 \times 10^3)(3.60 \times 10^{-5})}{3.55 \times 10^3} = 1.20 \times 10^{-4} M$$

از آنجا که تجزیه با رقیق کردن دو برابر انجام شده است، غلظت $Au(III)$ و $Pd(II)$ در نمونه اصلی به ترتیب برابر با $7.20 \times 10^{-5} M$ و $2.40 \times 10^{-4} M$ است.

مخلوطهای حاوی بیش از دو گونه جاذب را، در صورتی که یک اندازه‌گیری جذب برای هر جزء اضافی انجام شود، دست کم در اصل می‌توان تجزیه کرد. با این حال، عدم قطعیت در داده‌های حاصل با افزایش تعداد اندازه‌گیریها زیاد می‌شود. بعضی از اسپکتروفتومترهای جدید کامپیوتری قادرند این عدم قطعیتها را با فرا تعیین سیستم به حداقل برسانند؛ بدین معنی که این دستگاهها تعداد بسیار زیادتری نقطه داده‌ها از مجهولات به کار می‌گیرند و به طور مؤثری کل

صفحه رنگی ۱۸

تیتراکننده پتانسیل سنجی خودکار کنترل شده با کامپیوتر. نمونه به داخل ظرف نمونه پی پت می شود. تیتراکننده تیتران را اضافه می کند و pH مخلوط تیتراسیون را همچنان که تیتران اضافه می شود اندازه می گیرد و نقطه هم ارزی را مشخص می سازد. نتایج تیتراسیون برای یک ثبت دائم از تجزیه چاپ می شود.



صفحه رنگی ۱۹

آرایه فوتودیودهای با اندازه های مختلف. آرایه ها حاوی ۲۵۶، ۵۱۲، ۱۰۲۴، ۲۰۴۸ و ۲۰۹۶ دیود است (بخش ۲۰ ج - ۴).



صفحه رنگی ۲۰

مشعل با جریان آرام بر طیف بینی جذب اتمی (بخش ۲۴ ب - ۱).





(الف)



(ب)



(ج)



(د)



(هـ)



(و)

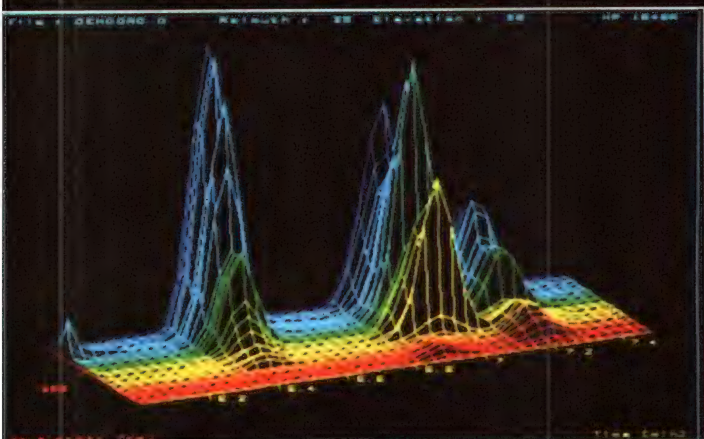


(ز)



(ح)

(الف) استخراج ید با کلروفورم (بخش ۲۵ الف).
از چپ به راست؛ پس از یک استخراج ۴۰ میلی لیتری؛ پس از دو استخراج ۲۰ میلی لیتری؛ پس از چهار استخراج ۱۰ میلی لیتری.
(ب) استخراج ید با کلروفورم، تنها لایه های آبی.
(ج) استخراج ید؛ کلروفورم (بخش ۲۵ الف).
محلول اولیه (چپ)؛ پس از یک استخراج ۴۰ میلی لیتری (راست).
(د) استخراج ید با کلروفورم، تنها فاز آبی.
(هـ) استخراج ید با کلروفورم (بخش ۲۵ الف).
(و) استخراج ید با کلروفورم.
(ز) استخراج ید با کلروفورم (بخش ۲۵ الف).
محلول اولیه (چپ)؛ پس از چهار استخراج ۱۰ میلی لیتری (راست).
(ح) استخراج ید با کلروفورم، تنها فاز آبی.



صفحه رنگی ۲۲

روماتوگرام مایع با عملکرد بالا (بخش ۲۷ ب) به دست آمده با طیف سنج آرایه دیودی چندکالی (بخش ۲۲ الف - ۱) به عنوان آشکارساز. کروماتوگرام روی پایانه یک کامپیوتر که دستگاه را کنترل می کند، نشان داده شده است. زمان بازداری به طور افقی نشان داده شده است و طول موجهای مختلف آشکارسازی شده به رنگهای مختلف به نمایش گذاشته شده اند.

صفحه رنگی ۲۳

زوی تجزیه ای الکترونیکی با دقت ۱mg روی بخش ۲۲ ب - ۲).





صفحه رنگی ۲۴

برای کشورهای مختلفی که از دانشمندان و رویدادهای مهم در شیمی تجزیه تجلیل می‌کنند. شماره بعد از هر بین مربوط به تمبرهای کاتالوگ پستی استاندارد اسکات است.

Stamps Commemorating (1) the Centennial of the Metric Convention of 1875, France #1175; (2) T. W. Richards, Sweden, #1101; (3) Svante Arrhenius, Sweden, #514; (4) Cato Guldberg and Peter Waage, Norway, #453; (5) Walther Nernst, Sweden #655; (6) Alessandro Volta, Italy, #527; (7) André Marie Ampère, Monaco, #1001; (8) Gustav Robert Kirchhoff, Germany, #9N345; (9) spectroscopic analysis, Vatican #655; (10) Jöns Jacob Berzelius, Sweden, #1293; (11) Stamp honoring Archer J. I. Martin and Richard L. M. Synge for their work in chromatography, Great Britain #808; (12) Stamp depicting the visible spectrum and atomic lines, Canada, #613; (13) Stamp announcing an international spectroscopy colloquium in Madrid, Spain #1570.

These stamps are from the private collection of Professor C. M. Lora.

طیف مجهولات را تا حد ممکن با طیفهای سنتزی برای غلظتهای مختلفی از اجزای سازنده مقایسه می‌کنند. سپس طیفهای به دست آمده با طیف آنالیت مقایسه می‌شوند تا تطبیق نزدیکی به دست آید. البته طیف محلولهای استاندارد برای هر جزء سازنده مورد نیاز است.

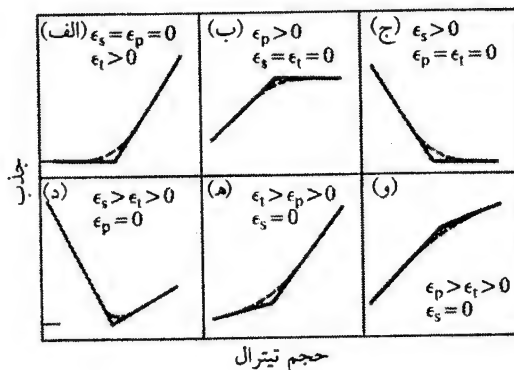
۲۲ ب - ۳. تیتراسیونهای طیف نورسنجی و نورسنجی

اندازه‌گیریهای اسپکتروفتومتری و فتومتری برای تعیین نقطه هم‌ارزی در تیتراسیونها مفیدند [۶]. این کاربرد اندازه‌گیریهای جذبی مستلزم این است که یک یا چند واکنش‌دهنده یا محصول تابش را جذب کنند یا اینکه یک شناساگر جاذب حضور نداشته باشد.

منحنیهای تیتراسیون

یک منحنی تیتراسیون فتومتری از رسم جذب (یا جذب تصحیح‌شده برای تغییر حجم) دو برابر حجم تیتران به دست می‌آید. اگر شرایط مناسب انتخاب شوند، منحنی شامل دو خط با شیب متفاوت است، یکی از این دو خط در آغاز تیتراسیون و دیگری کاملاً بعد از ناحیه نقطه هم‌ارزی قرار می‌گیرد؛ نقطه پایانی از محل تقاطع قطعات خطی برونیابی‌شده این دو خط به دست می‌آید.

منحنیهای تیتراسیون نوعی فتومتری در شکل ۲۲-۸ نشان داده شده است. شکل ۲۲-۸ الف منحنی تیتراسیون برای یک نمونه ناجاذب با یک تیتران جاذب است که به وسیله واکنش بی‌رنگ می‌شود. مثالی از این نوع تیتراسیون یون تیوسولفات با یون تری‌یدید است. منحنی تیتراسیون برای تشکیل یک محصول جاذب از مواد اولیه بی‌رنگ در شکل ۲۲-۸ ب نشان داده شده است. تیتراسیون یون یدید با محلول استاندارد یون یدات برای تشکیل تری‌یدید از این نوع



شکل ۲۲-۸. منحنیهای تیتراسیون فتومتری نوعی. ضرایب جذب مولی برای جسم تیترا شوند، محصول، و تیتران ϵ_s ، ϵ_p و ϵ_t است.

است. منحنیهای باقیمانده در شکل ۲۲-۸ نوع منحنی به دست آمده با ترکیبات مختلفی از آنالیتها، تیرانها و محصولات جاذب را به نمایش می‌گذارند.

برای به دست آوردن منحنیهای تیتراسیون با قسمتهای خطی که بتوانند برونیابی شوند، سیستم (یا سیستمهای) جاذب باید از قانون بیر پیروی کنند. به علاوه، جذبه‌ها باید برای تغییر حجم، توسط ضرب کردن جذب مشاهده شده در $(V + v)/V$ ، که در آن V حجم محلول اولیه و v حجم تیران اضافه شده است، تصحیح شوند.

دستگاهوری

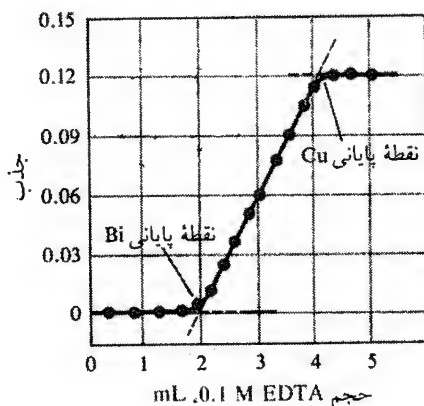
تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری و فتومتری معمولاً با یک دستگاه اصلاح شده که در آن ظرف تیتراسیون در مسیر نور قرار می‌گیرد، انجام می‌شوند. بعد از نشانش دستگاه در طول موج مناسب تنظیم $T\%$ به طریق معمول انجام می‌شود. با عبور نور از داخل محلول نمونه و رسیدن آن به آشکارساز، سپس دستگاه تا خواندن یک جذب مناسب با تغییر دادن تغییر شدت منبع یا حساسیت آشکارساز تنظیم می‌شود. از آنجا که مقادیر نسبی جذب برای آشکارسازی نقطه پایانی کافی است، هیچ کوششی برای اندازه‌گیری جذب واقعی به عمل نمی‌آید. سپس داده‌های تیتراسیون بدون هیچ تغییری در نشانتهای دستگاه جمع‌آوری می‌شود. توان منبع تابش و جواب آشکارساز طی تیتراسیون فتومتری باید ثابت باقی بماند.

کاربرد تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری و فتومتری

تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری و فتومتری معمولاً نتایج صحیحتری در مقایسه با تعیینهای فتومتری مستقیم در اختیار می‌گذارند، زیرا داده‌ها برای تعیین ختم عمل از چند اندازه‌گیری ادغام می‌شوند. علاوه بر این، از آنجا که تنها تغییر در جذب اندازه‌گیری می‌شود، حضور سایر گونه‌های جاذب تداخل نمی‌کند.

یکی مزیت نقطه پایانی نورسنجی این است که داده‌های تجربی کاملاً دور از ناحیه نقطه هم‌ارزی گرفته می‌شوند. در نتیجه، لزومی ندارد که ثابتهای تعادل واکنشها در این مورد به بزرگی ثابتهای تعادل مورد نیاز برای تیتراسیونی باشد که به مشاهدات در نزدیکی نقطه هم‌ارزی وابسته است (مثلاً نقاط پایانی پتانسیل سنجی یا شناساگری). به همین دلیل، محلولهای رقیقتر را می‌توان تیترا کرد.

نقطه پایانی نورسنجی برای تمام انواع واکنشها به کار رفته است [۷]. مثلاً، بیشتر عوامل اکسنده استاندارد، طیفهای جذبی مشخصه دارند و لذا نقاط پایانی نورسنجی آشکارپذیری تولید می‌کنند. اگر چه اسیدها یا بازهای استاندارد جذب نمی‌کنند، افزایش شناساگرهای اسید/باز تیتراسیونهای خشی سازی فتومتری را ممکن می‌سازد. از نقطه پایانی نورسنجی به بهترین وجه



شکل ۹-۲۲. منحنی تیتراسیون فوتومتری در ۷۴۵ nm برای ۱۰۰ mL از محلولی که $M \times 10^{-3} \times 2$ نسبت به Bi^{3+} و Cu^{2+} بود. تیتران M (۰ EDTA بود (گرفته‌شده از مرجع ۷).

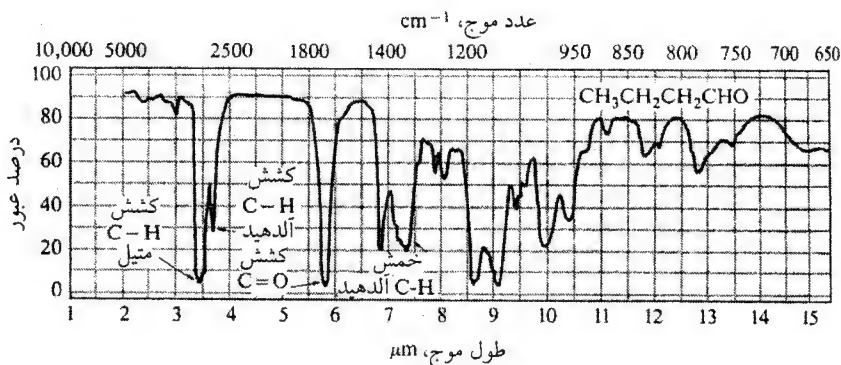
در تیتراسیونهای با EDTA و سایر عوامل کمپلکس‌ساز استفاده شده است. کاربرد این فن برای تیتراسیون متوالی بیسموت (III) و مس (II) در شکل ۹-۲۲ نشان داده شده است. در ۷۴۵ nm کاتیونها، واکنشگر، و کمپلکس بیسموت تشکیل شده در قسمت اول تیتراسیون جذب نمی‌کنند ولی کمپلکس مس جذب می‌کند، لذا، محلول هیچ جذبی تا تمام بیسموت تیترا شود از خود نشان نمی‌دهد. با اولین تشکیل کمپلکس مس، یک افزایش در جذب حاصل می‌شود. این افزایش در جذب تا رسیدن به نقطه هم‌ارزی مس ادامه می‌یابد. افزایش بیشتر واکنشگر باعث تغییر بیشتری در جذب نمی‌شود. دو نقطه پایانی کاملاً مشخص حاصل می‌شود.

۲۲ ج. کاربردهای طیف‌بینی جذب زیرقرمز

طیف‌بینی زیرقرمز برای هر دو تجزیه کیفی و کمی به کار گرفته شده است. کاربردهای کیفی آن به مراتب اهمیت بیشتری دارند.

۲۲ ج-۱. کاربردهای کیفی

طیف‌بینی جذبی زیرقرمز یکی از توانمندترین و مهمترین وسایل در دسترس شیمی‌دان برای شناسایی و تعیین ساختار گونه‌های آلی، معدنی و زیست‌شیمیایی است. همان‌طور که قبلاً مشاهده کردیم، تمام مولکولها بجز تعدادی از گونه‌های جور هسته مانند هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن، تابش زیرقرمز را جذب می‌کنند. به علاوه، طیفهای حتی ترکیبات نسبتاً ساده پیچیده‌اند



شکل ۲۲-۱۰. طیف زیرقرمز برای n -بوتانال (n -بوتیل آلدهید). توجه کنید که به جای جذب عبور رسم شده است.

و تعداد زیادی ماکسیمم و مینیمم دارند که برای اهداف شناسایی مفیدند (شکل ۲۲-۱۰ را ببینید). در حقیقت، طیف زیرقرمز در گستره ۲٫۵ تا $15\mu\text{m}$ یک ترکیب، یک ناحیه اثر انگشتی منحصر به فرد در اختیار می‌گذارد که به آسانی از الگوهای جذبی کلیه ترکیبات دیگر قابل تشخیص است؛ فقط ایزومرهای نوری طیفهای یکسانی دارند. از آنجا که این فنون برای شناسایی ترکیبات آلی از طیفهای زیرقرمز آنها معمولاً به طور مفصل در درسهای آزمایشگاه آلی به کار گرفته می‌شوند، لذا در این کتاب راجع به این موضوع بحث نمی‌کنیم [۸].

۲۲-۲. کاربردهای کمی

کاربردهای کمی طیف‌بینی زیرقرمز، به علت ضرایب جذب مولی کم و باریکی پیکهای زیرقرمز و اشکالات در اندازه‌گیری صحیح، در مقایسه با این گونه کاربردها با تابش فرابنفش / مرئی بسیار محدودترند.

طیفهای زیرقرمز منحصر به فردند.

در فتومتری و اسپکتروفتومتری زیرقرمز به دلیل اینکه پیکها معمولاً باریک‌اند و به علت حساسیت کم آشکارساز زیرقرمز باید پهنای شکاف زیادتری به کار گرفته شود، انحرافات دستگاهی از قانون بیر به وقوع می‌پیوندد.

اندازه‌گیری جذب

از آنجا که یافتن سلولهای با مشخصات عبوری یکسان مشکل است، کاربرد کووئهای جفت و

جور شده برای حلال و نمونه در اندازه‌گیریهای زیرقرمز به‌ندرت عملی است. بخشی از این مشکل مربوط به تخریب شفافیت پنجره‌های سلول زیرقرمز (نوعاً سدیم کلرید صیقلی) در اثر حملهٔ مقادیر کم آب موجود در جو و نمونه است. علاوه بر این، از آنجا که ضخامت سلولهای زیرقرمز کمتر از ۱ mm است، تکرارپذیری طولهای مسیر بسیار مشکل است. چنین سلولهای باریکی مورد نیازند تا عبور شدتهای قابل اندازه‌گیری تابش زیر قرمز را از درون نمونه‌های خالص یا محلولهای بسیار غلیظ آنالیت میسر سازند. در حالی‌که اندازه‌گیری محلولهای رقیق آنالیتها در طیف‌بینی فرابنفش و مرئی انجام می‌شود، در طیف زیرقرمز به علت فقدان حلالهای خوبی که بتوانند در گستره‌های قابل توجهی از طیف زیرقرمز نور را عبور دهند، این نوع اندازه‌گیری انجام نمی‌شود.

به این دلایل، معمولاً یک جاذب مرجع در اندازه‌گیریهای زیرقرمز به‌کار نمی‌رود و شدت تابش عبوری از درون نمونه به‌سادگی با شدت باریکهٔ مسدود نشده مقایسه می‌شود؛ یا اینکه، یک قرص نمک را می‌توان در باریکهٔ مرجع قرار داد. در هر دو حالت، عبور حاصل، حتی در گستره‌هایی از طیف که نمونه کاملاً شفاف است، معمولاً کمتر از ۱۰٪ است. این اثر به‌آسانی با بررسی طیف در شکل ۲۲-۱۰ دیده می‌شود.

کاربردهای نوعی

از آنجا که تقریباً تمام گونه‌های مولکولی در ناحیهٔ زیرقرمز جذب می‌کنند، لذا اسپکتروفتومتری زیرقرمز برای تعیین تعداد بسیار زیادی از اجسام به‌کار گرفته می‌شود. علاوه بر این، منحصر به‌فرد بودن طیف زیرقرمز درجه‌ای از ویژگی در اختیار می‌گذارد که با سایر روشهای تجزیه‌ای یکسان است و یا از آنها فراتر می‌رود. این ویژگی کاربرد زیادی در تجزیهٔ مخلوط ترکیبات آلی با ساختار یکسان دارد.

افزایش سریع اخیر مقررات دولت در کنترل آلاینده‌های جوّی به ابداع روشهایی حساس، سریع و بسیار ویژه برای انواع مواد شیمیایی نیاز دارد. به نظر می‌رسد که روشهای جذب زیرقرمز در مقایسه با هر روش تجزیه‌ای دیگر می‌توانند این احتیاج را مرتفع سازند.

انواع آلاینده‌های جوّی را که می‌توان با فتومتر با صافی سادهٔ قابل حمل نشان داده شده در شکل ۲۲-الف اندازه‌گیری کرد در جدول ۲۲-۱ آمده است؛ برای هر گونهٔ آنالیت یک صافی تداخلی مجزا به‌کار می‌رود. بیشتر از نصف بیش از ۴۰۰ ترکیب شیمیایی که حدود مجاز ماکسیمم آنها توسط مؤسسهٔ بهداشت و ایمنی شغلی (OSHA)* تعیین گردیده است، مشخصات جذبی دارند که باعث تعیین آنها به وسیلهٔ فتومتری و اسپکتروفتومتری زیرقرمز

جدول ۱-۲۲. مثالهایی از تجزیه بخار زیرقرمز برای قبول OSHA

ترکیب	حد در معرض قرارگیری مجاز، ppm*	طول موج μm	مینیمم غلظت آشکارپذیر، ppm**
کربن دی‌سولفید	۴	۴٫۵۴	۰٫۵
کلروپرن	۱۰	۱۱٫۴	۴
دی‌بوران	۰٫۱	۳٫۹	۰٫۰۵
اتیلن دی‌آمین	۱۰	۱۳٫۰	۰٫۴
هیدروژن سیانید	۴٫۷***	۳٫۰۴	۰٫۴
متیل مرکاپتان	۰٫۵	۳٫۳۸	۰٫۴
نیتروبنزن	۱	۱۱٫۸	۰٫۲
پیریدین	۵	۱۴٫۲	۰٫۲
گوگرد دی‌اکسید	۲	۸٫۶	۰٫۵
وینیل کلرید	۱	۱۰٫۹	۰٫۳

* حدود در معرض قرارگیری OSHA، ۱۹۹۲ برای میانگین زمان ۸ ساعته

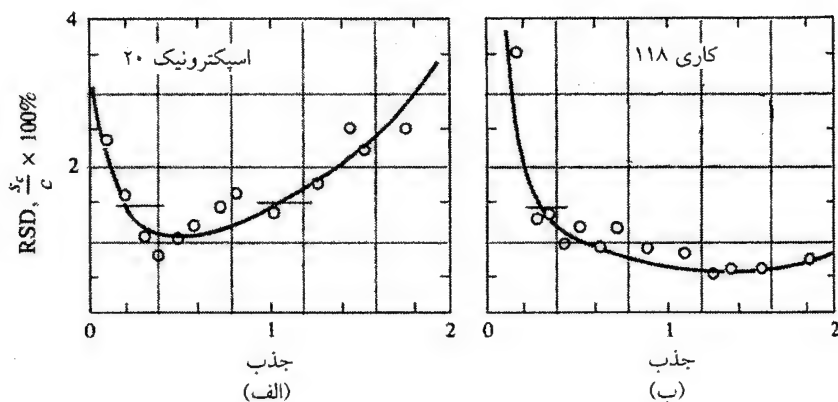
** برای سلول ۲۰٫۲۵ متری

*** حد در معرض قرارگیری کوتاه مدت: میانگین زمانی ۱۵ دقیقه‌ای که هیچ‌گاه نباید طی کار روزانه از آن فراتر رود.

می‌شوند. واضح است که همپوشانی پیکها یا این تعداد زیاد از ترکیبات جاذب قابل انتظار است؛ مع‌هذا این روش درجه‌گزینش‌پذیری نسبتاً بالایی در اختیار می‌گذارد.

۲۲-۵. خطاها در تجزیه اسپکتروفتومتری [۹]

در اکثر روشهای تجزیه‌ای که تاکنون بررسی کرده‌ایم، خطای نسبی در نتایج را می‌توان مستقیماً به خطای دستگاهی مربوط به اندازه‌گیری ربط داد. بنابراین، در یک آنالیز حجمی، یک خطای نسبی $۰٫۳ \text{ mL}$ در یک تیتراسیون ۱۰ میلی‌لیتری به یک عدم قطعیت نسبی $۰٫۳ \text{ mL} / ۱۰ \text{ mL}$ یا ۳ ppt در غلظت آنالیت منجر می‌شود. این رابطهٔ سراسر بین خطای دستگاهی و خطای غلظتی در روشهای اسپکتروفتومتری همان‌طور که در شکل ۱۱-۲۲ به وسیلهٔ داده‌های تجربی نشان داده شده است، یافت نمی‌شود. برای به دست آوردن چنین منحنیهایی، یک سری از محلولهای استاندارد تجزیه شد و انحراف استاندارد نسبی نتایج برای غلظتهای مختلف آنالیت محاسبه گردید. انحراف استاندارد نسبی برحسب جذب برای دو اسپکتروفتومتر در شکل ۱۱-۲۲ رسم شده است. یکی از این دستگاهها اسپکترونیک ۲۰ شبیه



شکل ۱۱-۲۲. منحنیهای تجربی که خطای نسبی غلظت را به جذب برای دو اسپکتروفتومتر ربط می‌دهند: (الف) یک دستگاه ارزان قیمت اسپکترونیک ۲۰؛ (ب) دستگاه کری ۱۱۸ با کیفیت پژوهشی [۱۰].

شکل نشان داده شده در ۱۱-۲۲ است؛ دیگری دستگاه کری ۱۱۸ است که یک طیف نورسنج گران و با کیفیت پژوهشی است.

هر دو منحنی نشان می‌دهند که اندازه‌گیریهای غلظت در جذبهای کمتر از حدود ۰٫۱ زیاد مورد اعتماد نیستند و باید از آنها اجتناب شود. علت دقت کم در این ناحیه با نوشتن قانون بیر به صورت زیر درک می‌شود. توجه کنید که غلظت مستقیماً متناسب با اختلاف بین دو کمیت

$$A = abc = \log P_0/P = \log P_0 - \log P$$

قابل اندازه‌گیری $\log P_0$ و $\log P$ است. در غلظتهای پایین، $\log P$ تقریباً به اندازه $\log P_0$ است و A اختلافی جزئی بین دو عدد بزرگ است. بنابراین عدم قطعیت‌های نسبی در A و c بزرگ است. همان‌طور که از شکل ۱۱-۲۲ الف پیداست، مقدار خطا با اسپکترونیک ۲۰ در جذبهای بیشتر از ۰٫۲ نیز زیاد است. در اینجا، توان باریکه پس از عبور از درون محلول آنالیت به قدری کوچک است که به طور صحیح نمی‌تواند اندازه‌گیری شود. همان‌طور که در شکل ۱۱-۲۲ ب نشان داده شده است، این نوع خطا با یک دستگاه بسیار حساس با کیفیت پژوهشی بسیار کمتر است.

۱۱-۲۲. سوالات و مسائل

۱۱-۲۲. اختلافات بین موارد زیر را شرح دهید و برتری هر یک را بر دیگری فهرست کنید:

(الف) اسپکتروفتومترها و فوتومترها

(ب) دستگاههای تک‌پرتوی و دو پرتوی برای اندازه‌گیری جذب

(ج) اسپکتروفتومترهای معمولی با آرایه دیودی

*۲۲-۲. حداقل شرط لازم برای به دست آوردن نتایج تکرارپذیر با یک اسپکتروفتومتر تک‌پرتوی چیست؟

۳-۲۲. هدف از تنظیم (الف) $T\%$ و (ب) $T\%$ ۱۰۰ در یک اسپکتروفتومتر چیست؟

*۴-۲۲. چه عوامل تجربی برای اطمینان از داده‌های جذب تکرارپذیر باید کنترل شوند؟

۵-۲۲. برتری روش افزایش استاندارد چیست؟ حداقل شرط لازم برای کاربرد موفق این روش چیست؟

*۶-۲۲. ضریب جذب مولی برای تشکیل کمپلکس تشکیل شده بین بیسموت (III) و تیواوره برابر با $10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 9.32$ در 470 nm است. گستره غلظتهای مجاز را حساب کنید در صورتی که مقدار جذب کمتر از ۰.۱۵ و بیشتر از ۰.۸۰ نباشد و اندازه‌گیرها در سلول ۱.۰ سانتیمتری انجام شود.

۷-۲۲. ضریب جذب مولی برای محلولهای آبی فنول در 211 nm برابر با $10^3 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 6.17$ است. گستره مجاز غلظتها را برای موقعی که قرار است عبور کمتر از ۸۰٪ و بیشتر از ۵٪ باشد و اندازه‌گیرها در سلول ۱.۰ سانتیمتری انجام شود، محاسبه کنید.

*۸-۲۲. لگاریتم ضریب جذب مولی استون در اتانول در 366 nm برابر با ۲.۷۵ است. گستره غلظتهای استون را در صورتی که در نظر است عبور بیشتر از ۱۰٪ و کمتر از ۹۰٪ باشد، در یک سلول ۱.۵ سانتیمتری حساب کنید.

۹-۲۲. لگاریتم ضریب جذب مولی فنول در محلول آبی 3812 در 211 nm است. گستره غلظتهای فنول را موقعی که قرار است جذب بزرگتر از ۰.۱۰۰ و کمتر از ۲.۰۰۰ در یک سلول ۱.۲۵ سانتیمتری باشد حساب کنید.

۱۰-۲۲. یک فتومتر با جواب خطی به تابش، با قراردادن شاهد در مسیر نور عددی برابر 685 mV به دست داد و هنگام تعویض شاهد با محلول جاذب 179 mV به دست آمد. محاسبه کنید

* (الف) درصد عبور و جذب محلول را.

(ب) عبور مورد انتظار را اگر غلظت جاذب نصف محلول اولیه باشد.

* (ج) عبور مورد انتظار را اگر طول مسیر از درون محلول اولیه دو برابر شود.

۱۱-۲۲. یک فتومتر قابل حمل با جواب خطی به تابش، عددی برابر $73.6 \mu\text{A}$ با قرارگرفتن

محلول شاهد در مسیر نور نشان داد. جانشینی محلول شاهد با یک محلول جاذب،

جوابی برابر $249 \mu A$ به دست داد، محاسبه کنید

(الف) درصد عبور محلول نمونه را.

* (ب) جذب محلول نمونه را.

(ج) عبور مورد انتظار برای محلولی را که در آن غلظت جاذب یک سوم محلول اولیه باشد.

* (د) عبور مورد انتظار از محلولی را که غلظت آن دو برابر محلول نمونه باشد.

۱۲-۲۲. منحنی تیتراسیون Sn^{2+} با MnO_4^- را رسم کنید. چه تابش رنگی باید برای این

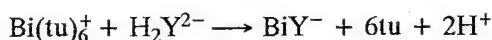
تیتراسیون به کار برد؟ توضیح دهید.

۱۳-۲۲. آهن (III) با SCN^- تولید کمپلکس قرمز $FeSCN^{2+}$ می کند. منحنی تیتراسیون

فتومتری برای $Fe(III)$ را با یون SCN^- موقعی که یک فتومتر با یک صافی سبز

برای جمع آوری داده ها به کار می رود رسم کنید. چرا صافی سبز مورد استفاده قرار می گیرد؟

* ۱۴-۲۲. اتیلن دیامین تتراسئیک اسید، $Bi(III)$ را از کمپلکس تیواوره آن جدا می کند:



در حالی که tu مولکول تیواوره $(NH_2)_2CS$ است. شکل منحنی تیتراسیون فتومتری

براساس این فرایند را در صورتی که کمپلکس تیواوره / $Bi(III)$ تنها گونه جاذب در

سیستم است که در طول موج انتخاب شده 465 nm برای تجزیه جذب دارد،

پیش بینی کنید.

۱۵-۲۲. داده های پیوست (سلولهای 1.0×10^{-4} سانتیمتری) برای تیتراسیون اسپکتروفوتومتری

$Pd(II)$ با $2.44 \times 10^{-4} M$ نیتروزو R به دست آمده است [۱۱].

A_{500}	حجم نیتروزو R ، mL
۰	۰
۰.۱۴۷	۱۰۰
۰.۲۷۱	۲۰۰
۰.۳۷۵	۳۰۰
۰.۳۷۱	۴۰۰
۰.۳۴۷	۵۰۰
۰.۳۲۵	۶۰۰
۰.۳۰۶	۷۰۰
۰.۲۸۹	۸۰۰

در صورتی که نسبت لیگاند به کاتیون در محصول رنگی ۲ به ۱ باشد، غلظت محلول P(II) را محاسبه کنید.

*۲۲-۱۶. نمونه ۴۹۷ گرمی نفت خام به وسیله خاکسترسازی تر تخریب و سپس تا حجم ۵۰۰ mL در یک بالن حجم‌سنجی رقیق شد. کبالت در ۲۵۰۰ میلی‌لیتری از محلول رقیق‌شده بر طبق زیر به دست آمد: فرض کنید که کی‌لیت لیگاند / Co(II) از قانون بیر پیروی کند؛ درصد کبالت را در نمونه اصلی محاسبه کنید.

جذب	H ₂ O	حجم معرف	
		لیگاند	Co(II) ۳۰۰۰ ppm
۰.۳۹۸	۵۰۰	۲۰۰۰	۰.۰۰
۰.۵۱۰	۰.۰۰	۲۰۰۰	۵۰۰

۲۲-۱۷. آهن (III) با یون تیوسیانات کمپلکسی تشکیل می‌دهد که فرمول FeSCN^{2+} را دارد. کمپلکس یک جذب ماکسیمم در ۵۸۰ nm دارد. یک نمونه از آب چاه بر طبق شمای داده شده در جدول ۲۲-۲ آزمایش شد. غلظت آهن را برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

۲۲-۱۸. اندازه‌گیری همزمان کبالت و نیکل براساس جذب کمپلکس ۸-کینولینول آنها در مرجع ۱۲ گزارش شده است. ضرایب جذب مولی $\epsilon_{\text{Co}} = ۳۵۲۹$ و $\epsilon_{\text{Ni}} = ۳۲۲۸$ در ۳۶۵ nm و $\epsilon_{\text{Co}} = ۴۲۸۹$ و $\epsilon_{\text{Ni}} = ۰$ در ۷۰۰ nm است. غلظت نیکل و کبالت را در هر یک از محلولهای زیر (سلولهای ۱۰ سانتیمتری) محاسبه کنید.

محلول	$A_{۷۰۰}$	$A_{۳۶۵}$
۱*	۰.۲۳۵	۰.۶۱۷
۲	۰.۷۱۴	۰.۷۵۵
۳*	۰.۹۴۵	۰.۹۲۰
۴	۰.۱۴۷	۰.۵۹۲

۲۲-۱۹. داده‌های جذب مولی برای کمپلکسهای کبالت و نیکل با ۳،۲-کینوکسالیل‌دی‌تیول $\epsilon_{\text{Ni}} = ۵۵۲۰$ و $\epsilon_{\text{Co}} = ۳۶۴۰۰$ در ۵۱۰ nm و $\epsilon_{\text{Co}} = ۱۲۴۰$ و $\epsilon_{\text{Ni}} = ۱۷۵۰۰$ در ۶۵۶ nm است. یک نمونه ۴۲۵ گرمی حل و تا حجم ۵۰۰ mL رقیق شد. مزاحمت‌های یک حجم ۲۵۰ میلی‌لیتری با اعمالی حذف شد؛ بعد از افزایش

جدول ۲-۲۲

نمونه	حجم نمونه	واکنشگر اکسنده	حجمها، mL			جذب، ۵۸۰ nm
			Fe(II) ۲۷۵ppm	KSCN ۰.۰۵۰ M	H ₂ O	
۱	۵۰.۰۰	۵.۰۰	۵.۰۰	۲۰.۰۰	۲۰.۰۰	۰.۵۴۹
۲	۵۰.۰۰	۵.۰۰	۰.۰۰	۲۰.۰۰	۲۵.۰۰	۰.۲۳۱

۳،۲- کینوکسالین دی تیول به حجم ۵۰.۰ mL رسانده شد. این محلول جذبی برابر ۰.۴۴۶ در ۵۱۰ nm و ۰.۳۲۶ در ۶۵۶ nm در سلول ۱.۰ سانتیمتری داشت. غلظت کبالت و نیکل را در نمونه برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

۲۲-۲۰. ثابت تفکیک اسیدی شناساگر HIn برابر $10^{-6} \times 4.8$ در دمای معمولی است. داده‌های جذبی برای محلول $10^{-5} \times 8.0$ شناساگر اندازه‌گیری شده در سلول ۱.۰ سانتیمتری در محیط اسیدی قوی و قلیایی قوی عبارت‌اند از طول موجی که در آن جذب شناساگر مستقل از pH می‌شود (یعنی نقطه ایزوبستیک) تخمین بزنید.

جذب		
λ , nm	pH ۱.۰۰	pH ۱۳.۰۰
۴۲۰	۰.۵۳۵	۰.۰۵۰
۴۴۵	۰.۶۵۷	۰.۰۶۸
۴۵۰	۰.۶۵۸	۰.۰۷۶
۴۵۵	۰.۶۵۶	۰.۰۸۵
۴۷۰	۰.۶۱۴	۰.۱۱۶
۵۱۰	۰.۳۵۳	۰.۲۲۳
۵۵۰	۰.۱۱۹	۰.۳۲۴
۵۷۰	۰.۰۶۸	۰.۳۵۲
۵۸۵	۰.۰۴۴	۰.۳۶۰
۵۹۵	۰.۰۳۲	۰.۳۶۱
۶۱۰	۰.۰۱۹	۰.۳۵۵
۶۵۰	۰.۰۱۴	۰.۲۸۴

۲۲-۲۱. جذب محلولی را (در سلول ۱.۰ سانتیمتری) که در آن غلظت کل شناساگر توضیح

داده شده در ۲۲-۲۰ برابر با $10^{-5} \times 800$ مولار است در ۴۵۰ nm برای pH های زیر محاسبه کنید.

*(الف) ۴۹۲، (ب) ۵۴۶، *(ج) ۵۹۳، (د) ۶۱۶

۲۲-۲۲. جذب در ۵۹۵ nm (سلول ۱۰۰ سانتیمتری) برای یک محلول $10^{-4} M$ از ۱۲۵ از

شناساگر در ۲۲-۲۰ در pH *(الف) ۵۳۰، (ب) ۵۷۰، *(ج) ۶۱۰ چیست؟

۲۳-۲۲. تعدادی محلول بافر با غلظت شناساگر $10^{-4} M \times 100$ در ۲۲-۲۰ ساخته شد.

داده‌های جذب (سلول ۱۰۰ سانتیمتری) عبارت‌اند از pH هر محلول را حساب کنید.

محلول	A_{450}	A_{595}
*الف	۰٫۳۴۴	۰٫۳۱۰
ب	۰٫۵۰۸	۰٫۲۱۲
*ج	۰٫۶۵۳	۰٫۱۳۶
د	۰٫۲۲۰	۰٫۳۸۰

۲۴-۲۲. یک طیف جذبی برای محلولی از شناساگر ۲۲-۲۰ با غلظت $10^{-5} M \times 800$ زمانی که اندازه‌گیریها در یک سلول ۱۰۰ سانتیمتری انجام شود، بسازید.

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 300 \text{ (الف) } *$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = 100 \text{ (ب)}$$

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} = \frac{1}{300} \text{ (ج)}$$

۲۵-۲۲. محلولهای P و Q به‌طور انفرادی در یک گستره زیاد از غلظت از قانون بیر پیروی می‌کنند. داده طیفی برای این گونه‌ها در سلول ۱۰۰ سانتیمتری عبارت‌اند از

جذب		λ, nm
$2.37 \times 10^{-4} M Q$	$8.55 \times 10^{-5} M P$	
۰٫۵۰۰	۰٫۰۷۸	۴۰۰
۰٫۵۹۲	۰٫۰۸۷	۴۲۰

۰۵۹۹ر	۰۹۶ر	۴۴۰
۰۵۹۰ر	۰۱۰۲ر	۴۶۰
۰۵۶۴ر	۰۱۰۶ر	۴۸۰
۰۵۱۵ر	۰۱۱۰ر	۵۰۰
۰۴۳۳ر	۰۱۱۳ر	۵۲۰
۰۳۴۳ر	۰۱۱۶ر	۵۴۰
۰۲۵۵ر	۰۱۲۶ر	۵۶۰
۰۱۷۰ر	۰۱۷۰ر	۵۸۰
۰۱۰۰ر	۰۲۶۴ر	۶۰۰
۰۰۵۵ر	۰۳۲۶ر	۶۲۰
۰۰۳۰ر	۰۳۵۹ر	۶۴۰
۰۰۳۰ر	۰۳۷۳ر	۶۶۰
۰۰۳۵ر	۰۳۷۰ر	۶۸۰
۰۰۶۳ر	۰۳۴۶ر	۷۰۰

(الف) یک طیف جذبی برای محلولی که $M \times 10^{-5} \times 855$ نسبت به P و $M \times 10^{-4} \times 372$ نسبت به Q است رسم کنید.

(ب) جذب را (سلول ۱۰۰ سانتیمتری) در 440 nm برای محلولی که $M \times 10^{-5} \times 400$ نسبت به P و $M \times 10^{-4} \times 360$ نسبت به Q است حساب کنید.

(ج) جذب را (سلول ۱۰۰ سانتیمتری) در 620 nm برای محلولی که $M \times 10^{-4} \times 161$ نسبت به P و $M \times 10^{-4} \times 735$ نسبت به Q است حساب کنید.

۲۲-۲۶. داده‌های مسئله ۲۲-۲۵ را برای محاسبه غلظت مولی P و Q در هر یک از محلولهای زیر به کار برید:

A_{620}	A_{400}		A_{620}	A_{400}	
۰٫۳۳۸	۰٫۹۱۰	(د)	۰٫۸۰۳	۰٫۳۵۷	(الف)*
۰٫۸۲۵	۰٫۴۸۰	(ه)*	۰٫۴۴۸	۰٫۸۳۰	(ب)
۰٫۳۱۵	۰٫۱۹۴	(و)	۰٫۳۳۳	۰٫۲۴۸	(ج)*

*۲۲-۲۷. یک محلول استاندارد از آهن به نحو مناسب برای تهیه غلظت های نشان داده شده در زیر رقیق شد. کمپلکس آهن (II) - ۱۰،۱ فناترولین در حجم های ۲۵ میلی لیتری از این محلول ها ساخته شد و سپس تا حجم ۵۰۰ mL رقیق شد. جذبه های زیر (سلول ۱۰ سانتیمتری) در ۵۱۰ nm گزارش شد.

غلظت Fe(II) در محلولهای اولیه، ppm	A _{۵۱۰}
۴۰۰	۰٫۱۶۰
۱۰۰	۰٫۳۹۰
۱۶۰	۰٫۶۳۰
۲۴۰	۰٫۹۵۰
۳۲۰	۱٫۲۶۰
۴۰۰	۱٫۵۸۰

(الف) یک منحنی درجه بندی از این داده ها رسم کنید.
 *(ب) روش کمترین توان های دوم را برای به دست آوردن معادله ای به کار برید که جذب و غلظت آهن (II) را به یکدیگر ربط دهد.
 *(ج) انحراف استاندارد شیب و عرض از مبدأ را محاسبه کنید.
 ۲۲-۲۸. روش توسعه یافته ۲۲-۲۷ برای تعیین روزمره آهن در حجم های ۲۵ میلی لیتری از آب های زیرزمینی به کار گرفته شد. غلظت را (بر حسب ppm Fe) در نمونه هایی که داده های جذبی زیر را در (سلول های ۱۰ سانتیمتری) به دست دادند، حساب کنید. انحراف استاندارد نسبی نتایج را محاسبه کنید. با فرض اینکه داده های جذب میانگین سه اندازه گیری اند، محاسبات را تکرار کنید.

(الف) ۰٫۱۴۳	(ج) ۰٫۰۶۸	(ه) ۰٫۵۱۲*
(ب) ۰٫۶۷۵	(د) ۰٫۰۰۹	(و) ۰٫۵۴۶

مراجع

1. E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I. Vol. 7. Chapter 2. New York: Wiley, 1981; *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*, C. Burgess and A.

- Knowles, Eds., Vol. 1. New York: Chapman and Hall, 1981; and J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch. *Spectrochemical Analysis*, Chapters 2, 3, and 13. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 1988.
2. W. D. Perkins. *J. Chem. Educ.*, **1986**. 63. A5. A196; and L. Glasser. *J. Chem Educ.*, **1987**. 64. A228. A260. A296.
3. *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry*. Vol. I, *Standards in Absorption Spectroscopy*. C. Burgess and A. Knowles, Eds. London: Chapman and Hall, 1981; and J. R. Edisbury. *Practical Hints on Absorption Spectrometry*. New York: Plenum Press. 1968.
4. L. G. Hargis and J. A. Howell. *Anal. Chem.* **1984**. 56. 225R: **1986**. 58. 108R: **1988**. 60. 131R: **1990**, 62. 155R: **1992**. 64. 66R.
5. E. B. Sandell and H. Onishi. *Photometric Determination of Traces of Metals*. 4th ed. New York: Wiley. 1978; *Colorimetric Determination of Nonmetals*. 2nd ed., D. F. Boltz, Ed. New York: Interscience. 1978; F. D. Snell. *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*. New York: Wiley, 1978.
6. J. B. Headridge. *Photometric Titrations*. New York: Pergamon Press. 1961.
7. A. L. Underwood in *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*. C. N. Reilly, Ed., Vol. 3. pp. 31-104. New York: Interscience. 1964.
8. R. M. Silverstein. G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed., Chapter 3. New York: Wiley. 1991. q. L. D. Rathman. S. R. Crouch. and J. D. Ingle Jr., *Anal. Chem.*, **1972**, 44, 1375.
10. W. E. Harris and B. Kratochvil, *An Introduction to Chemical Analysis*, p. 384. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1981.
11. O. W. Rollins and M. M. Oldham. *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 262.
12. *Anal. Chem.*, **1963**, 35, 47.

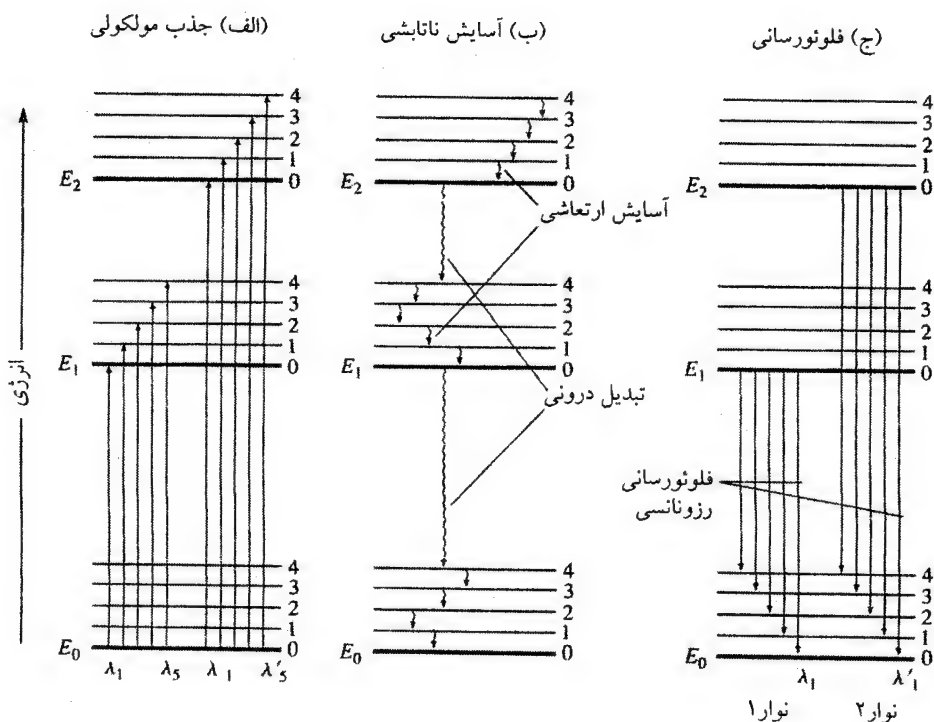
طیف‌بینی فلوئورسانی مولکولی

فلوئورسانی فرایند نشری مهم تجزیه‌ای است که در آن اتمها یا مولکولها با جذب تابش الکترومغناطیس برانگیخته می‌شوند. سپس گونه‌های برانگیخته به حالت پایه بازگشته و انرژی اضافی خود را به صورت فوتون از دست می‌دهند. یکی از جالبترین وجوه روشهای فلوئورسانسنجی، حساسیت ذاتی آنهاست که اغلب یک تا سه مرتبه بزرگی بهتر از طیف‌بینی جذبی است. مزیت دیگر روشهای فلوئورسانسنجی گستره خطی بزرگ آنهاست که اغلب به مقدار قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از گستره خطی مربوط به طیف‌بینی جذبی است. مع‌ذالک، روشهای فلوئورسانسنجی کمتر از روشهای جذبی مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا تعداد نسبتاً محدودی سیستمهای شیمیایی وجود دارند که می‌توانند فلوئورسانی تولید کنند. در این فصل، نظریه و کاربردهای فلوئورسانی مولکولی را بررسی می‌کنیم.

نشر فلوئورسانی در مدت 10^{-5} ثانیه یا کمتر رخ می‌دهد. در مقابل، فسفرسانی ممکن است به مدت چند دقیقه یا حتی چند ساعت به طول انجامد. فلوئورسانی در مقایسه با فسفرسانی روش بسیار پرکاربردتری برای تجزیه است.

۲۳ الف. نظریه فلوئورسانی مولکولی

قسمتی از نمودار انرژی برای یک گونه مولکولی فرضی در شکل ۱-۲۳ نشان داده شده است. سه حالت انرژی الکترونی E_0 ، E_1 ، و E_2 نشان داده شده است که E_0 حالت پایه و E_1 و E_2 حالت‌های برانگیخته الکترونی‌اند. چهار حالت ارتعاشی برانگیخته برای هر حالت الکترونی نشان داده شده است. تابش دهی این گونه با یک نوار تابشی با طول موجهای λ_1 تا λ_2 (شکل ۱-۲۳ الف) باعث جمعیت‌دارشدن لحظه‌ای پنج تراز ارتعاشی اولین حالت الکترونی برانگیخته E_1



شکل ۱-۲۳. نمودار تراز انرژی مربوط به بعضی از تغییرات انرژی که طی (الف) جذب؛ (ب) آسایش ناتابی؛ و (ج) فلوئورسانی یک گونه مولکولی رخ می‌دهد.

می‌شود. به طور مشابه، موقعی که مولکولها با نوار تابشی پراثری تری با طول موجهای کوتاهتر λ'_1 تا λ'_2 تابش دهی شوند، پنج تراز ارتعاشی حالت الکترونی پراثری تر، E_2 مختصراً جمعیت دار می‌شوند.

۲۳-الف-۱. فرایندهای آسایش

عموماً، عمر یک گونه برانگیخته کوتاه است، زیرا چند مسیر وجود دارد که اتمها یا مولکولهای برانگیخته می‌توانند انرژی اضافی خود را از دست داده و به حالت پایه باز گردند. آسایش ناتابی و آسایش فلوئورسانی که دو مورد از مهمترین این مکانیسمها هستند در شکل ۱-۲۳ ب و ج نشان داده شده است.

دو نوع از آسایشهای ناتابی در شکل ۱-۲۳ ب نشان داده شده است. غیرفعالسازی یا آسایش ارتعاشی که به پیکانهای موجدار کوتاه بین ترازهای انرژی ارتعاشی رسم شده‌اند، طی

برخوردهای بین مولکولهای برانگیخته و مولکولهای حلال رخ می‌دهد. طی این برخوردها، انرژی ارتعاشی اضافی طی مراحلی که در شکل نشان داده شده است به مولکولهای حلال منتقل می‌شود. انرژی ارتعاشی داده شده به حلال به صورت افزایش ناچیزی در دمای محیط منعکس می‌شود. آسایش ارتعاشی چنان فرایند مؤثری است که در آن عمر متوسط یک حالت ارتعاشی برانگیخته فقط حدود 10^{-15} ثانیه است.

آسایش ارتعاشی در مدت زمان 10^{-15} ثانیه یا کمتر رخ می‌دهد. آسایش الکترونی در مدت 10^{-9} تا 10^{-5} ثانیه صورت می‌گیرد.

آسایش ناتابشی بین پایین‌ترین تراز ارتعاشی یک حالت الکترونی برانگیخته و تراز ارتعاشی بالاتر یک حالت الکترونی دیگر نیز می‌تواند اتفاق بیفتد. این نوع آسایش که گاه تبدیل درونی نامیده می‌شود با دو خط موج‌دار بلندتر در شکل ۱-۲۳ ب نشان داده شده است. تبدیل درونی در مقایسه با آسایش ارتعاشی کارایی خیلی کمتری دارد، به طوری که عمر متوسط یک حالت برانگیخته الکترونی بین 10^{-5} و 10^{-9} ثانیه است. مکانیسمهایی که این نوع آسایش از طریق آنها رخ می‌دهد کاملاً درک نشده است، اما نتیجه نهایی مجدداً افزایش ناچیزی در دمای محیط است.

فرایند آسایشی دیگر، یعنی فلونورسانی در شکل ۱-۲۳ ج نشان داده شده است. توجه داشته باشید که نوارهای تابشی موقعی تولید می‌شوند که مولکولها فلونورسانی کنند، زیرا مولکول برانگیخته الکترونی می‌تواند به هر یک از چند حالت ارتعاشی حالت الکترونی پایه بازگردد. نوارهای فلونورسانی مولکولی، مانند نوارهای جذبی مولکولی، از یک سری خطوط نزدیک به هم که اغلب به سختی قابل تفکیک‌اند تشکیل می‌شوند.

نوارهای فلونورسانی از دسته‌ای خطوط بسیار نزدیک به هم تشکیل شده‌اند.

خطوط رزونانسی و جابه‌جایی استوکس

توجه کنید که خطوط در طرف راست دو نوار فلونورسانی در سمت طول‌موج کوتاه یا انرژی زیاد (λ_1 و λ_1') از نظر انرژی با دو خط λ_1 و λ_1' در نمودار جذبی شکل ۱-۲۳ الف برابرند. این خطوط را خطوط رزونانسی می‌نامند، زیرا طول‌موج جذب و فلونورسانی یکسان است. همچنین توجه کنید که نوارهای فلونورسانی مولکولی عمدتاً از خطوطی تشکیل شده‌اند که طول‌موج بلندتر و بنابراین انرژی کمتری در مقایسه با نوار تابشی جذب‌شده مسئول برانگیخته‌شدن آنها دارند. این جابه‌جایی به طول‌موجهای بلندتر را گاهی جابه‌جایی استوکس می‌نامند.

برای درک بهتر مفهوم جابه‌جایی استوکس، اجازه دهید آنچه را که هنگام تابش دهی مولکول مورد نظر با یک طول موج تک λ_0 رخ می‌دهد مورد توجه قرار دهیم. همان‌طور که در شکل ۱-۲۳ الف نشان داده شده است، جذب این تابش یک الکترون را به تراز ارتعاشی ۴ دومین تراز الکترونی برانگیخته E_4 ارتقا می‌دهد. طی 10^{-15} ثانیه یا کمتر، آسایش ارتعاشی به تراز ارتعاش صفر E_0 رخ می‌دهد (شکل ۱-۲۳ ب). در این نقطه، آسایش بیشتر می‌تواند از طریق نتابشی مطابق آنچه که با خطوط موج‌دار بلندتر در شکل ۱-۲۳ ب نشان داده شده است، یا از طریق تابشی نشان داده شده در شکل ۱-۲۳ ج صورت گیرد. همان‌طور که نشان داده شده است، اگر از طریق تابشی انجام گیرد، آسایش به هر یک از چند تراز ارتعاشی حالت پایه به تولید نواری از طول موجهای نشری (نوار ۲) منجر می‌شود. همه این خطوط انرژیهای کمتر یا طول موجهای بلندتری در مقایسه با خط برانگیختگی λ_0 دارند.

حال اجازه دهید به مولکولهایی در حالت برانگیخته E_4 برگردیم که متحمل تبدیل درونی به حالت الکترونی E_1 می‌شوند. مانند قبل، آسایش به حالت پایه می‌تواند به روش نتابشی یا از طریق تابشی انجام گیرد. اگر حالت آخری رخ دهد، نوار ۱ فلوئورسانی تولید می‌شود. توجه کنید که اینجا جابه‌جایی استوکس از نوار پراثری تر ۲ به نوار کم انرژی تر ۱ انجام می‌گیرد. همچنین توجه کنید که نوار ۱ نه تنها از طریق مکانیسمی که هم اکنون شرح داده شد، بلکه به وسیله جذب تابش با طول موجهای λ_1 تا λ_5 (شکل ۱-۲۳) نیز می‌تواند تولید شود.

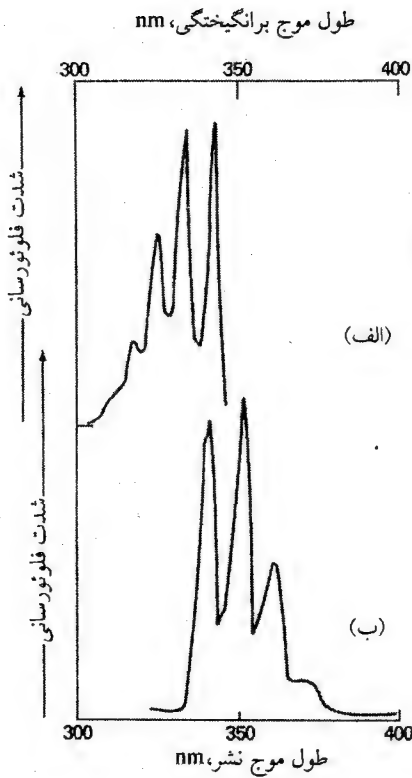
فلوئورسانی رزونانسی طول موجی برابر با طول موج تابشی که موجب فلوئورسانی گردیده است دارد.

فلوئورسانی با جابه‌جایی استوکس طول موجی بلندتر از تابشی که فلوئورسانی را تولید کرده است دارد.

$\Phi = R_f / (R_f + R_r)$ = بهره کوانتومی، که R_f سرعت آسایش فلوئورسان، R_r سرعت آسایش نتابشی است.

رابطه بین طیف برانگیختگی و طیف فلوئورسانی

از آنجا که اختلاف انرژی بین حالت‌های ارتعاشی برای هر دو حالت پایه و برانگیخته تقریباً یکسان است، جذب یا طیف برانگیختگی و طیف فلوئورسانی یک ترکیب به صورت تصویر آینه‌ای یکدیگر ظاهر می‌شوند که در خط رزونانسی همپوشانی می‌کنند. این اثر به وسیله طیفهای شکل ۲-۲۳ نشان داده شده است.



شکل ۲۳-۲. طیفهای فلوئورسانی برای ۱ ppm آنتراسن در الکل: (الف) طیف برانگیختگی؛ (ب) طیف نشری

۲۳ الف - ۲. گونه‌های فلوئورسان

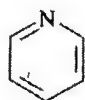
همان‌طور که در شکل ۲۳-۱ نشان داده شده است، فلوئورسانی یکی از چند مکانیسمی است که به وسیله آن یک مولکول پس از آن که از طریق جذب تابش برانگیخته شد، به حالت پایه برمی‌گردد. بنابراین، همهٔ مولکولهای جاذب، بالقوهٔ انجام فلوئورسانی را دارند، مع‌ذالک، بیشتر آنها فلوئورسانی نمی‌کنند، زیرا ساختار آنها مسیرهای بی‌تابشی را در اختیار می‌گذارد که به وسیله آنها آسایش با سرعتی بیشتر از سرعت نشر فلوئورسانی می‌تواند صورت گیرد.

بهرهٔ کوانتومی Φ فلوئورسانی مولکولی به سادگی عبارت است از نسبت تعداد مولکولهایی که فلوئورسان می‌کنند به تعداد کل مولکولهای برانگیخته (یا نسبت فوتونهای نشرشده به فوتونهای جذب‌شده). مولکولهای شدیداً فلوئورسانی مانند فلوئورسین تحت بعضی شرایط بهرهٔ کوانتومی نزدیک به یک دارند. بهرهٔ کوانتومی گونه‌های نافلوئورسانی اساساً صفر است.

فلئورسانی و ساختار

ترکیبات حاوی حلقه‌های آروماتیک شدیدترین و مفیدترین نشر فلئورسان مولکولی را تولید می‌کنند. اگر چه برخی از ترکیبات کربونیل آلیسیکلیک و آلیفاتیک و همچنین ساختارهای با پیوند دوگانهٔ مزدوج زیادی نیز فلئورسانی می‌کنند، ولی تعداد آنها در مقایسه با تعداد ترکیبات فلئورسان حاوی سیستمهای آروماتیک کم است.

بیشتر هیدروکربنهای آروماتیک غیراستخلافی در محلول فلئورسان می‌کنند و بازدهٔ کوانتومی با تعداد حلقه‌ها و درجهٔ تراکم آنها افزایش می‌یابد. ساده‌ترین ناجور حلقه‌ها مانند پیریدین، فوران، تیوفن و پیرول (شکل ۲۳-۳ را ببینید) فلئورسانی مولکولی نشان نمی‌دهند، اما ساختارهای با حلقه‌های جوش خوردهٔ حاوی این حلقه‌ها معمولاً این رفتار را نشان می‌دهند (شکل ۲۳-۴ را ببینید).



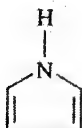
پیریدین



فوران

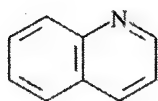


تیوفن

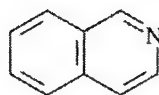


پیرول

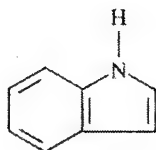
شکل ۲۳-۳. مولکولهای آروماتیک نوعی که فلئورسان نمی‌کنند.



کینولین



ایزوکینولین



ایندول

شکل ۲۳-۴. مولکولهای آروماتیک نوعی که فلئورسان می‌کنند.

استخلاف بر روی حلقه آروماتیک باعث جابه‌جایی طول‌موج ماکسیمم جذب و تغییرات متناظری در پیکهای فلوئورسانی می‌شود. مضافاً، استخلاف اغلب بر بازده فلوئورسانی اثر می‌گذارد. این آثار با داده‌های جدول ۱-۲۳ نشان داده شده است.

اثر صلبی ساختاری

به طور تجربی مشخص شده است که فلوئورسانی به‌ویژه در مولکولهای صلب بهتر مشاهده می‌شود. مثلاً تحت شرایط اندازه‌گیری مشابه، بازده کوانتومی فلوئورن تقریباً ۱۰ است، در حالی که برای بی‌فنیل نزدیک به ۲۰ است. به نظر می‌رسد که تفاوت در رفتار این دو، به میزان قابل ملاحظه‌ای نتیجه افزایش صلبی ایجادشده به وسیله پل گروه متیلن در فلوئورن باشد (شکل ۵-۲۳).

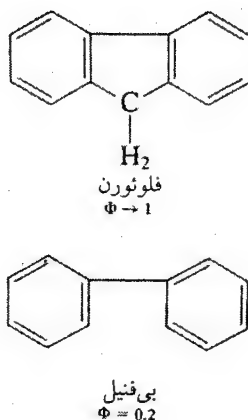
بسیاری از ترکیبات آروماتیک فلوئورسان می‌کنند.

جدول ۱-۲۳ اثر استخلاف بر فلوئورسانی مشتقات بنزن (الف) و (ب)

ترکیب	شدت نسبی فلوئورسانی
بنزن	۱۰
تولون	۱۷
پروپیل‌بنزن	۱۷
فلوئوروبنزن	۱۰
کلروبنزن	۷
بروموبنزن	۵
یدوبنزن	۰
فنول	۱۸
یون فنولات	۱۰
آنیسول	۲۰
آنیلین	۲۰
یون آنیلینیوم	۰
بنزویک اسید	۳
بنزونیتریل	۲۰
نیتروبنزن	۰

(الف) در محلول اتانول

(ب) از مرجع ۱ گرفته شده است.

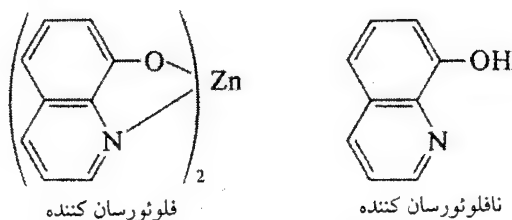


شکل ۲۳-۵. اثر صلیبی بر بازده کوانتومی

را ببینید). این صلیبی سرعت آسایش ناتابشی را تا حدی کاهش می دهد که آسایش به وسیله فلوئورسانی فرصت وقوع می یابد. مثالهای مشابه زیادی را می توان ذکر کرد. مضافاً، زمانی که رنگهای فلوئورسان کننده بر روی یک سطح جامد جذب سطحی می شوند، اغلب افزایشی در نشر حاصل می شود؛ در اینجا ممکن است اثر مشاهده شده را به حساب صلیبی تأمین شده توسط سطح جامد گذاشت.

مولکولهای سخت یا کمپلکسها تمایل به فلوئورسان کردن دارند.

افزایش در فلوئورسانی برخی از عوامل کی لیت ساز آلی هنگام کمپلکس شدن با یک یون فلزی را نیز می توان به حساب تأثیر صلیبی گذاشت. مثلاً، شدت فلوئورسانی ۸-هیدروکسی کینولین بسیار کمتر از شدت فلوئورسانی کمپلکس روی آن است (شکل ۲۳-۶ را ببینید).



شکل ۲۳-۶. اثر صلیبی بر فلوئورسانی

آثار دما و حلال

بازده کوانتومی فلوئورسانسی بیشتر مولکولها با افزایش دما کاهش می‌یابد، زیرا افزایش فراوانی برخوردها در دماهای بالا احتمال غیرفعالسازی از طریق برخورد را زیاد می‌کند. کاهش در گرانروی حلال به نتیجه مشابهی منجر می‌شود.

۲۳ ب. اثر غلظت بر روی شدت فلوئورسانسی

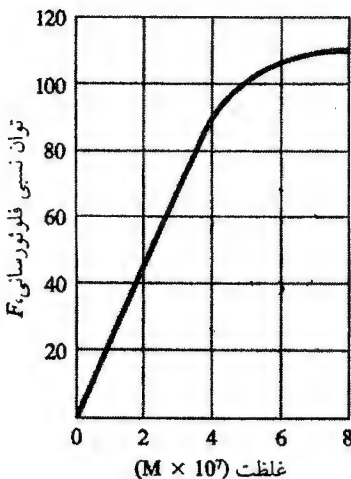
توان تابش فلوئورسان F با توان تابش باریکه برانگیختگی جذب‌شده توسط سیستم متناسب است:

$$F = K(P_0 - P) \quad (۱-۲۳)$$

در اینجا P_0 توان باریکه فرودی به محلول و P توان آن پس از عبور از طول b محیط است. ثابت K' به بازده کوانتومی فلوئورسانسی بستگی دارد. مضافاً همان‌طور که در نکته ۱-۲۳ نشان داده شده است، در P_0 ثابت

$$F = Kc \quad (۲-۲۳)$$

که در آن C غلظت گونه فلوئورسان و K ثابت متناسب است. بنابراین، منحنی توان فلوئورسان یک محلول در برابر غلظت گونه نشرکننده باید در غلظتهای پایین خطی باشد و معمولاً خطی است. وقتی C به حدی بزرگ شود که جذب بیشتر از حدود ۵-۱۰٪ (یا عبور کمتر از حدود ۹۰٪) شود، خطی بودن منحنی از بین می‌رود و F در زیر برونیابی منحنی خط راست واقع می‌شود (شکل ۷-۲۳ را ببینید). این اثر نتیجه خود فرونشانی است که در آن مولکولهای آنالیت،



شکل ۷-۲۳. منحنی درجه‌بندی برای تعیین طیف فلوئورسان سنجی تریپتوفان در پروتئینهای محلول حاصل از عدسی چشم پستانداران

تکته ۱-۲۳

چگونه فلوئورسانی به غلظت ارتباط دارد؟
به منظور مرتبط ساختن F به غلظت C ذره فلوئورسانکننده، قانون بیر را به صورت زیر می نویسیم

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-\varepsilon bc}$$

در اینجا ε ضریب مولی گونه های فلوئورسانکننده، و εbc جذب A است. با جایگزینی این معادله در معادله ۱-۲۳، داریم

$$F = K'P_0 (1 - 10^{-\varepsilon bc})$$

بسط توانی عبارت نمایی در این معادله می دهد

$$F = K'P_0 \left[2.3\varepsilon bc - \frac{(-2.3\varepsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2.3\varepsilon bc)^3}{3!} - \dots \right]$$

در صورتی که $\varepsilon bc = A < 0.05$ باشد، تمام جمله های بعدی داخل کروشه در مقایسه با جمله نخست آن کوچک اند و می توان نوشت

$$F = 2.3 K' \varepsilon bc P_0 \quad (3-23)$$

یا در P_0 ثابت

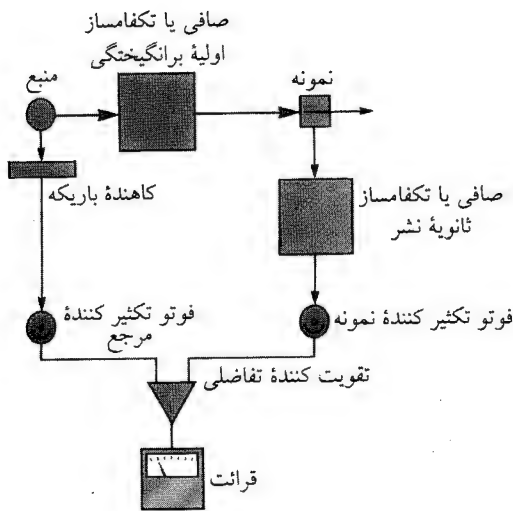
$$-F = Kc$$

(که معادله ۲-۲۳ است).

فلوئورسانی تولید شده به وسیله سایر مولکولهای آنالیت را جذب می کنند. در واقع، در غلظتهای بسیار زیاد، F به یک ماکسیمم می رسد و سپس با افزایش غلظت شروع به کاهش می کند.

۲۳ ج. دستگاههای فلوئورسانی

یک آرایش نوعی از اجزای فلوئورسانسنج و طیفسنج فلوئورسانسنج در شکل ۸-۲۳ نشان داده شده است. این اجزای مشابه اجزای تشریح شده در بخش ۲۰ ج برای طیفبینی فرابنفش / مرئی است. در یک فلوئورسانسنج مانند یک نورسنج برای انتخاب طول موج از صافی استفاده



شکل ۲۳-۸. اجزای یک فلئوئورسانسنج یا یک طیف فلئوئورسانسنج

می‌شود. در مقابل، در اغلب طیف فلئوئورسانسنجها از یک صافی برای محدود کردن تابش برانگیختگی و از یک تکفامساز با توری پراش برای پاشیدن تابش فلئوئورسان از نمونه استفاده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۲۳-۸ نشان داده شده است، معمولاً دستگاههای فلئوئورسانسی، به منظور جبران افت و خیز در توان منبع، دارای طرح دو پرتوی‌اند. باریکه هدایت‌شده به سمت نمونه ابتدا از یک صافی یا تکفامساز اولیه می‌گذرد که وظیفه آن عبور تابشی است که فلئوئورسانسی را برمی‌انگیزد و تابشی را که متناظر با طول‌موج فلئوئورسانسی است، حذف یا محدود می‌کند. تابش فلئوئورسانسی نمونه در تمامی جهات نشر می‌شود اما مناسبترین زاویه مشاهده آن زاویه قائم نسبت به باریکه برانگیختگی است؛ در بقیه زاویه‌ها، افزایش پراکندگی توسط محلول و دیواره‌های سلول ممکن است موجب خطاهای بزرگی در اندازه‌گیری شدت فلئوئورسانسی شود. تابش نشرشده پس از عبور از یک صافی یا تکفامساز دوم که پیک فلئوئورسانسی را برای اندازه‌گیری مجزا می‌کند، به یک آشکارساز فوتوالکتریک می‌رسد.

باریکه مرجع از یک تضعیف‌کننده عبور می‌کند تا توان آن را تا حدود توان تابش فلئوئورسانسی کاهش دهد (کاهش توان معمولاً با ضریب ۱۰۰ یا بیشتر است). سپس علامتهای حاصل از فوتولوله‌های مرجع و نمونه با یک تقویت‌کننده تفاضلی که خروجی آن روی یک سنج نمایش داده یا ثبت می‌شود، پردازش می‌گردد.

پیچیدگی، مشخصات عملکرد و قیمت فلئوئورسانسنجها و طیف فلئوئورسانسنجها

به حدی تفاوت دارند که در مورد دستگاههای مشابه برای اندازه گیریهای جذبی مشاهده می شود. در بسیاری موارد، دستگاههای مجهز به صافی در مقایسه با دستگاههایی که به تکفامساز مجهزند برای کارهای تجزیه ای کمی مناسبترند. عموماً، فلوئورسانسنجها به دلیل اینکه صافیهای ظرفیت عبور بیشتری در مقایسه، با تکفامسازها دارند، از طیف فلوئورسانسنجها حساسترند. به علاوه، منبع و آشکارساز در دستگاههای ساده تر را می توان در فاصله نزدیکتری نسبت به نمونه قرار داد که این امر حساسیت را افزایش می دهد.

۲۳.۵. کاربرد روشهای فلوئورسانی

حساسیت روشهای فلوئورسانسنجی عموماً یک تا سه مرتبه بزرگی بیشتر از روشهای جذبی است، زیرا حساسیت اولی را می توان با افزایش توان باریکه برانگیختگی (معادله ۲۳-۳) و یا تقویت علامت آشکارساز افزایش داد. توجه کنید که هیچ کدام از این عوامل حساسیت روشهای جذبی را بهبود نمی بخشند، زیرا پارامتر وابسته به غلظت در قانون بیر لگاریتم یک نسبت است:

$$c = k \log (P_0/P)$$

در اینجا $k = 1/ab$. افزایش توان P_0 توان P را به یک نسبت افزایش می دهد و بنابراین هیچ اثری بر حساسیت ندارد. به طور مشابه، افزایش تقویت علامت آشکارساز، دو کمیت اندازه گیری شده را به یک اندازه تحت تأثیر قرار می دهد و به هیچ بهبودی در حساسیت منجر نمی شود.

۲۳.۱. روشهای تجزیه گونه های معدنی

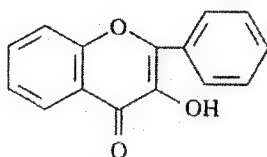
روشهای فلوئورسانسنجی معدنی بر دو نوع اند. روشهای مستقیم براساس واکنش آنالیت با یک عامل کی لیت ساز برای تشکیل یک کمپلکس فلوئورسان کننده استوارند. در مقابل، روشهای غیرمستقیم به کاهش یا فرونشانی فلوئورسانی یک واکنشگر در نتیجه واکنش آن با آنالیت بستگی دارند. اثر فرونشانی عمدتاً برای اندازه گیری آنیونها به کار می روند.

موفقیت آمیزترین واکنشگرهای فلوئورسانسنجی برای اندازه گیری کاتیونها، ترکیبات آروماتیک دارای دو یا تعداد بیشتری گروههای عاملی دهنده اند که تشکیل کی لیت با یون فلزی را میسر می سازند. چند نمونه از واکنشگرهای فلوئورسانسنجی و کاربرد آنها در جدول ۲۳-۲ و شکل ۲۳-۹ نشان داده شده است. برای اغلب این واکنشگرها، کاتیون به درون محلولی از واکنشگر در یک حلال آلی امتزاج ناپذیر مانند کلروفرم استخراج می شود. سپس فلوئورسانی محلول آلی اندازه گیری می شود [۱].

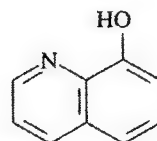
جدول ۲۳-۲ روشهای فلئوئورسانسی برگزیده برای گونه‌های معدنی [۲].

یون	واکنشگر	طول موج، nm		حساسیت μg/mL	مزامح
		جذب	فلئوئورسانسی		
Al^{3+}	آلیزارین گارنت R	۴۷۰	۵۰۰	۰.۰۰۷	Be, Co, Cr, Cu, F^- , NO_3^- , Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr
F^-	کمپلکس Al آلیزارین گارنت R (فرونشانی)	۴۷۰	۵۰۰	۰.۰۰۱	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO_4^{3-} , Th, Zr
$B_4O_7^{2-}$	بنزوبین	۳۷۰	۴۵۰	۰.۰۴	Be, Sb
Cd^{2+}	۲- (۰- هیدروکسی فنیل) - بنزوکسازول	۳۶۵	آبی	۲۰۰۱	NH_3
Li^+	۸- هیدروکسی کینولین	۳۷۰	۵۸۰	۰.۲	Mg
Sn^{4+}	فلاوانول	۴۰۰	۴۷۰	۰.۱	F^- , PO_4^{3-} , Zr
Zn^{2+}	بنزوبین	-	سبز	۱۰۰۰۱	B, Be, Sb, یونهای رنگی

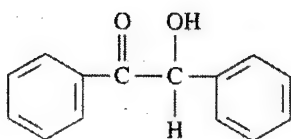
کارایی آسایش ناتابشی کی لیت‌های فلزات واسطه به‌حدی است که با فلئوئورسانسی این گونه‌ها به‌ندرت مواجه می‌شویم. لازم به ذکر است که بیشتر فلزات واسطه در ناحیه فرابنفش یا مرئی جذب دارند، در حالی که یونهای فلزات غیرواسطه در این ناحیه جذب ندارند. به این دلیل،



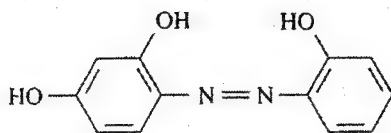
فلاوانول
(واکنشگر برای Sn و Zr)



۸-هیدروکسی کینولین
(واکنشگر برای Be, Al و دیگر یونهای فلزی)



بنزوبین
(واکنشگر برای Si و Ge, Zn, B)



آلیزارین گارنت R
(واکنشگر برای Al, F^-)

شکل ۲۳-۹. بعضی از واکنشگرهای فلئوئورسانس‌سنجی برای کاتیونها

فلوئورسان سنجی مکمل روشهای طیف نورسنجی برای اندازه گیری کاتیونهاست.

۲۳-۲. روشهای تجزیه گونه های آلی و زیست شیمیایی

تعداد کاربرد روشهای فلوئورسان سنجی در مورد مسائل مواد آلی جالب است. ویسلر و رایت مهمترین این کاربردها را در چند جدول خلاصه کرده اند [۳]. بیش از صد مبحث تحت عنوان «مواد آلی و زیست شیمیایی عمومی» شامل مواد گوناگونی نظیر آدنین، آنترانیلیک اسید، هیدروکربنهای چند حلقه ای آروماتیک، سیستمین، گوانیدین، ایندول، نفتولها، بعضی از گازهای اعصاب، پروتئینها، سالیسیلیک اسید، اسکاتول، تریپتوفان، اوریک اسید و وارفارین یافت می شود. حدود پنجاه عامل دارویی که می توانند به وسیله فلوئورسان سنجی اندازه گیری شوند فهرست شده است. در بین این عوامل می توان از آدرنالین، الکیل مورفین، کلروکوئین، داروی دیژیتالیس، لیزرجیک اسید دی اتیل آمید (LSD)، پنی سیلین، فنوباریتال، پروکائین و رزپین نام برد. در این جدولها، روشهایی برای تجزیه ده استروئید و همین تعداد آنزیم و کوانزیم ثبت شده است. بعضی از محصولات گیاهی فهرست شده عبارت اند از کلروفیل، ارگات آلکالوئیدها، راتولفیا سرپنتیا آلکالوئیدها، فلاونوئیدها و روتنون.

بدون شک، مهمترین کاربرد فلوئورسان سنجی در تجزیه محصولات غذایی، داروها، نمونه های بالینی و محصولات طبیعی است. حساسیت و گزینش پذیری این روش، آنرا بخصوص در این رشته ها با ارزش می سازد.

۲۳-۵. سؤالات و مسائل

۲۳-۱. اصطلاحات زیر را به طور مختصر شرح دهید.

*(الف) فلوئورسانسی

(ب) آسایش ارتعاشی

*(ج) تبدیل درونی

(د) فلوئورسانسی رزونانسی

*(ه) جابه جایی استوکس

(و) بهره کوانتومی

*(ز) خود فرونشانی

۲۳-۲. آسایش ارتعاشی و آسایش الکترونی چه شباهتی با یکدیگر دارند؟ چه تفاوتی با هم دارند؟

۳-۲۳*. چرا بعضی از ترکیبات جاذب، فلوئورسانی می‌کنند و بعضی دیگر فلوئورسانی نمی‌کنند؟

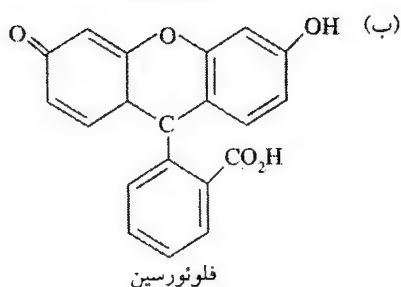
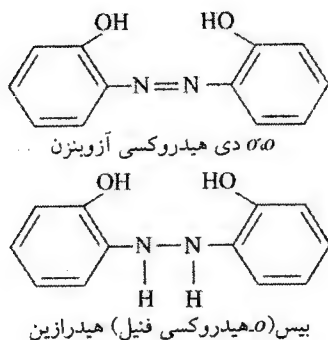
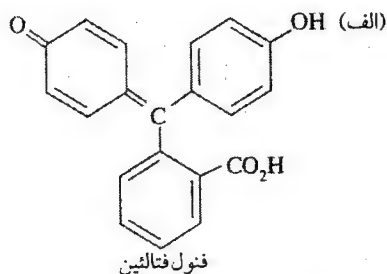
۴-۲۳. چه ویژگی‌های ساختاری فلوئورسانی را بهبود می‌بخشد؟

*۲۳-۵. اجزای یک دستگاه فلوئورسان سنج را شرح دهید.

۲۳-۶. چرا اغلب دستگاههای فلوئورسانسنجی طرح دو پرتوی دارند؟

۲۳-۷. چرا دستگاههای فلوئورسانسنجی در مقایسه با طیف فلوئورسانسنجی برای تجزیه کمّی مفیدترند؟

۸-۲۳. انتظار دارید کدامیک از ترکیبات زیر بهره کوانتومی فلوئورسانی بزرگتری داشته باشد؟
شرح دهید.



*۲۳-۹. موارد زیر را مختصراً توضیح دهید:

(الف) نشر فلوئورسانی معمولاً در طول موجهای بلندتری در مقایسه با تابش برانگیختگی رخ می‌دهد.

(ب) اندازه‌گیریهای فلوئورسانی در مقایسه با اندازه‌گیریهای جذبی از حساسیت بالقوه بیشتری برخوردارند.

۲۳-۱۰. کینین موجود در یک قرص ضد مالاریا در مقدار کافی HCl، ۱۰ M، حل شد تا محلولی به حجم ۵۰۰ ml به دست دهد. سپس ۱۵۰۰ ml از محلول با اسید تا حجم ۱۰۰۰ ml رقیق شد. شدت فلوئورسان برای نمونه رقیق شده در طول موج

۳۴۷ nm عدد ۲۸۸ را در یک مقیاس اختیاری به دست داد. شدت فلوئورسانسی یک محلول ۱۰۰ ppm استاندارد کینین در شرایط اندازه‌گیری مشابه با نمونه رقیق شده برابر ۱۸۰ بود. مقدار کینین را بر حسب میلی‌گرم در قرص محاسبه کنید.

۱۱-۲۳. تجزیه مطرح شده در مسئله ۲۳-۱۰ برای استفاده از روش افزایش استاندارد مورد تغییر قرار گرفت. مانند قبل، یک قرص در مقدار کافی ۱۰ M HCl ۰۱۰ ره حل شد و محلولی به حجم ۱۰۰۰ L تهیه گردید. از رقیق کردن ۲۰۰۰ mL نمونه تا حجم ۱۰۰ mL محلولی حاصل شد که شدت فلوئورسانسی آن در طول موج ۳۴۷ nm برابر ۵۴۰ بود. نمونه ۲۰۰۰ mL دوم قبل از آن که تا حجم ۱۰۰ mL رقیق شود با ۱۰۰ mL محلول کینین ۵۰۰ ppm مخلوط شد. شدت فلوئورسانسی این محلول ۶۰۰ بود. میلی گرم کینین را در قرص محاسبه کنید.

۱۲-۲۳*. وارفارین ($C_{19}H_{16}O_4$)، از اجزای فعال داروهای ضد جانوران جونده، در ۳۸۵ nm فلوئورسان می‌کند. یک نمونه ۸۴۲ گرمی برای تهیه محلول به کار رفت و تا حجم ۱۰۰۰ L رقیق شد. فلوئورسانسی این محلول در ۳۸۵ nm، ۵۹۶ بود (مقیاس اختیاری). از مخلوط ۲۵۰۰ mL نمونه با ۵۰۰ mL محلول استاندارد ۲۵۰ ppm وارفارین محلولی تهیه شد که شدت فلوئورسانسی آن ۶۷۰ بود. درصد وارفارین را در نمونه حساب کنید.

۱۳-۲۳. شکل کاهیده نیکوتین آمید آدنین دی‌نوکلوتید (NADH) یک کوآنزیم مهم و شدیداً فلوئورسان است. این ماده یک ماکسیم جذب در ۳۴۰ nm و یک ماکسیم نشر در ۴۶۵ nm دارد. محلولهای استاندارد NADH شدتهای فلوئورسانسی به شرح زیر را تولید کردند:

غلظت $\mu\text{mol/L}$ NADH	شدت نسبی I_r
۰٫۲۰۰	۴۵۲
۰٫۴۰۰	۹۰۱
۰٫۶۰۰	۱۳۷۱
۰٫۸۰۰	۱۷۹۱

(الف) یک منحنی درجه‌بندی برای NADH رسم کنید.

(ب) یک نمونه مجهول فلوئورسانسی نسبی ۱۲۱۶ را نشان می‌دهد. از منحنی قسمت (الف) برای تعیین غلظت NADH استفاده کنید.

(ج) برای منحنی قسمت (الف) معادله کمترین توانهای دوم را به دست آورید.

* (د) انحراف استاندارد شیب و عرض از مبدأ را برای منحنی محاسبه کنید.
 * (ه) یک نمونه فلوئورسانی نسبی ۱۲/۱۶ را نشان می‌دهد. غلظت NADH را حساب کنید.

* (و) انحراف استاندارد نسبی را برای نتیجه قسمت (ه) محاسبه کنید.
 * (ز) در صورتی که میانگین سه بار اندازه‌گیری ۱۲/۱۶ باشد، انحراف استاندارد نسبی را برای نتیجه قسمت (ه) حساب کنید.

۱۴-۲۳. به چهار حجم ۱۰۰ میلی‌لیتری از یک نمونه آب، ۰، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌لیتر محلول استاندارد NaF محتوی F^- ۱۰۰ ppb اضافه شد. دقیقاً ۵۰۰ mL محلول حاوی مقدار اضافی کمپلکس Al-اسید آلزاین گارنت R که یک کمپلکس قویاً فلوئورسان است، به هر یک اضافه و تمام محلولها تا حجم ۵۰۰ mL رقیق شد. شدت فلوئورسانتی چهار محلول در زیر داده شده است، مقربه برای محلول شاهد عدد ۸۹/۲ را نشان داد.

عدد سنج	mL استاندارد F^-	نمونه، mL
۶۸/۲	۰/۰	۵۰۰
۵۵/۳	۱۰/۰	۵۰۰
۴۱/۳	۲۰/۰	۵۰۰
۲۸/۸	۳۰/۰	۵۰۰

(الف) شیمی روش تجزیه‌ای را شرح دهید.
 (ب) با استفاده از داده‌ها یک نمودار رسم کنید.
 (ج) مقدار F^- را بر حسب ppb در نمونه حساب کنید.
 (د) با روش تجزیه کمترین مربعات معادله‌ای به دست آورید که کاهش در فلوئورسانی را به حجم واکنشگر استاندارد ربط دهد.
 (ه) مقدار F^- را بر حسب ppb بر اساس رابطه به دست آمده در قسمت (د) محاسبه کنید.

مراجع

1. W. West. *Chemical Applications of Spectroscopy (Techniques of Organic Chemistry, Vol. IX. p. 730)*. New York: Interscience, 1956, Reprinted by permission of John Wiley & Sons.

2. A. Weissler and C. E. White, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 6-178 to 6-181. New York: McGraw-Hill, 1963.
3. A. Weissler and C. E. white, in *Handbook Of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 6-182 to 6-196.
New York: McGraw-Hill, 1963.
4. A. Weissler and C. E. White, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 6-178 to 6-181. New York: McGraw-Hill, 1963.

طیف‌بینی اتمی

طیف‌بینی اتمی برای تعیین کیفی و کمی حدود ۷۰ عنصر به کار می‌رود. حساسیت روشهای اتمی نوعاً در گسترهٔ قسمت در میلیون تا قسمت در بلیون قرار دارد. سرعت، سهولت کاربرد، گزینش‌پذیری زیاد غیر معمول و قیمت مناسب دستگاه از دیگر مزایای این روشهاست.^۱

تعیین گونه‌های اتمی را می‌توان تنها در یک محیط گازی که در آن اتمهای مجزا (یا گاهی یونهای عنصری باشند Fe^+ ، Mg^+ یا Al^+) کاملاً از یکدیگر جدا شده‌اند انجام داد. در نتیجه، اولین مرحله در تمام فرایندهای طیف‌بینی اتمی، اتم‌سازی است، یعنی فرایندی که در آن نمونه تبخیر و تجزیه می‌شود تا اتم گازی را تولید کند. کارایی و تکرارپذیری مرحلهٔ اتم‌سازی تا حد زیادی حساسیت، دقت و صحت روش را تعیین می‌کند؛ در واقع، اتم‌سازی بحرانی‌ترین مرحله در طیف‌بینی اتمی است.

اتم‌سازی فرایندی است که در آن نمونه با اتمها یا یونهای عنصری گازی تبدیل می‌شود.

همان‌طور که در جدول ۱-۲۴ نشان داده شده است، روشهای مختلفی برای اتمی کردن نمونه‌ها جهت مطالعات طیف‌بینی اتمی به کار می‌رود. پرکاربردترین این روشها، اتم‌سازی شعله‌ای است که جزئیات آن در این فصل بحث می‌شود. توجه کنید که نمونه اتمی شده با شعله، طیفهای جذبی، نشری و فلوئورسانی اتمی را تولید می‌کند. همچنین به اختصار سه روش دیگر اتم‌سازی: گرمابرقی، پلاسمای جفت‌شده القایی و پلاسمای جریان مستقیم را که در جدول ۱-۲۴ فهرست شده است بررسی می‌کنیم.

۱. در رابطه با نظریه و کاربردهای طیف‌بینی اتمی، مراجع ۱ و ۲ و ۳ را ببینید.

جدول ۱-۲۴ دسته‌بندی روشهای طیفی اتمی

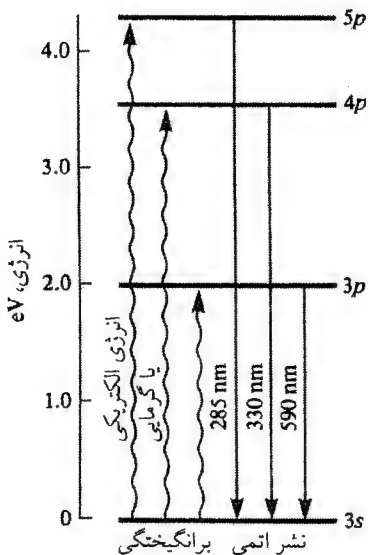
روش اتم‌سازی	دمای نوعی اتم‌سازی °C	اساس روش	نام متداول و علامت اختصاری روش
شعله	۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰	جذب	طیف‌بینی جذب اتمی، AAS
		نشر	طیف‌بینی نشر اتمی، AES
		فلوئورسانی	طیف‌بینی فلوئورسانی اتمی، AFS
گرمابرقی	۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰	جذب	طیف‌بینی جذب اتمی گرمابرقی
		فلوئورسانی	طیف‌بینی فلوئورسانی اتمی گرمابرقی
پلاسمای جفت‌شده القای آرگون	۸۰۰۰ تا ۶۰۰۰	نشر	طیف‌بینی پلاسمای جفت‌شده القایی، ICP
		فلوئورسانی	طیف‌بینی فلوئورسانی پلاسمای جفت‌شده القای
پلاسمای جریان مستقیم آرگون	۶۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰	نشر	طیف‌بینی پلاسمای DC، DCP
قوس الکتریکی	۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰	نشر	طیف‌بینی نشری با منبع قوس الکتریکی
جرقه الکتریکی	۴۰۰۰۰ (?)	نشر	طیف‌بینی نشری با منبع جرقه الکتریکی

۲۴ الف. منابع طیفهای اتمی

طیفهای نشر، جذب و فلوئورسانی اتمی خیلی ساده‌تر از طیفهای مولکولی متناظرند، زیرا اتمها حالت‌های ارتعاشی و چرخشی ندارند. بنابراین، طیف نشر، جذب و فلوئورسانی اتمی از تعداد محدودی پیکهای باریک با خطوط تشکیل شده‌اند:

۲۴ الف - ۱. طیف نشری

در شکل ۱-۲۴ نمودار تراز انرژی جزئی برای سدیم اتمی که سه منبع از مهمترین خطوط نشری آن را نشان می‌دهد آمده است. این خطوط به وسیله گرمادادن سدیم گازی در شعله تا دمای 2000°C الی 3000°C تولید می‌شوند. گرما، الکترونهای تک لایه خارجی اتمها را از اوربیتال $3s$ حالت پایه به اوربیتالهای $3p$ ، $4p$ یا $5p$ حالت برانگیخته ارتقا می‌دهد. پس از یک میکروثانیه یا کمتر، اتمهای برانگیخته به حالت پایه برمی‌گردند و انرژی خود را به صورت فوتونهای تابش مرئی یا فرابنفش از دست می‌دهند. همان‌طور که در سمت راست شکل نشان داده شده است. طول‌موجهای تابش نشری 5890 ، 3300 و 285 nm است.



شکل ۲۴-۱. منبع سه خط نشری سدیم

۲۴ الف - ۲. طیفهای جذبی

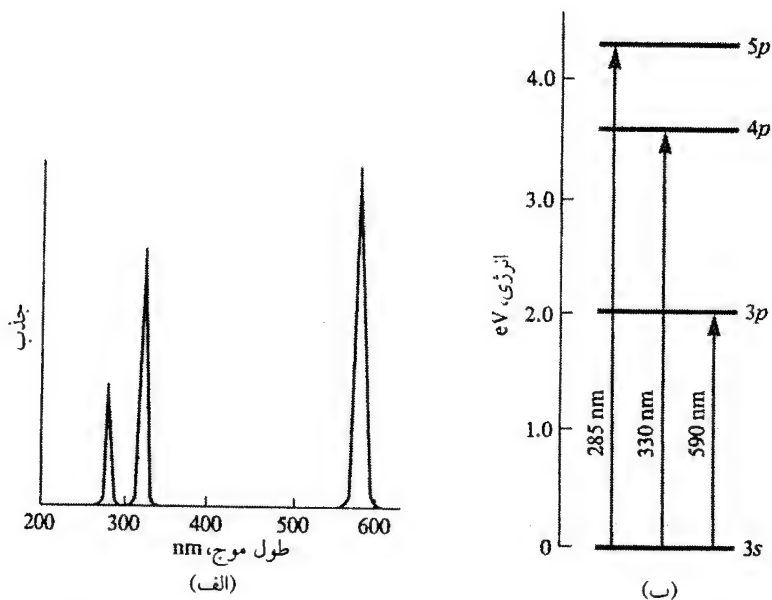
سه پیک از چند پیک جذبی بخار سدیم در شکل ۲۴-۲ الف نشان داده شده است. منشأ این پیکها در نمودار انرژی جزئی شکل ۲۴-۲ ب نمایش داده شده است. در اینجا، جذب تابش در طول موجهای ۲۸۵، ۳۳۰ و ۵۹۰ nm، الکترون تک لایه خارجی اتم سدیم را از تراز انرژی ۳s حالت پایه به ترتیب به اوربیتالهای ۳p، ۴p و ۵p برانگیخته، ارتقا می‌دهد. پس از چند میکروثانیه، اتمهای برانگیخته به وسیله انتقال انرژی اضافی خود به اتمها یا مولکولهای دیگر در محیط، به حالت پایه برمی‌گردند.

طیفهای جذبی و نشری سدیم نسبتاً ساده و متشکل از حدود ۴۰ پیک است. برای عناصری که چند الکترون خارجی قابل برانگیختگی دارند، طیف جذبی ممکن است خیلی پیچیده‌تر و متشکل از صدها پیک باشد.

۲۴ ب. طیف‌بینی اتمی براساس اتم‌سازی شعله‌ای

همان‌طور که در جدول ۲۴-۱ نشان داده شده است، سه نوع طیف‌بینی اتمی براساس اتم‌سازی شعله‌ای وجود دارد: (۱) طیف‌بینی جذب اتمی (AAS)، (۲) طیف‌بینی نشر اتمی (AES) و (۳) طیف‌بینی فلورسانسی اتمی (AFS). دو روش اول را مدنظر قرار می‌دهیم.

در اتم‌سازی شعله‌ای، محلول آنالیت (معمولاً آبی) به ابر یا مه تبدیل و به وسیله جریان‌ی از اکسندۀ گازی و یا سوخت به داخل شعله حمل می‌شود. طیفهای نشری و جذبی، در محیط گازی داغ حاصل تولید می‌شوند.

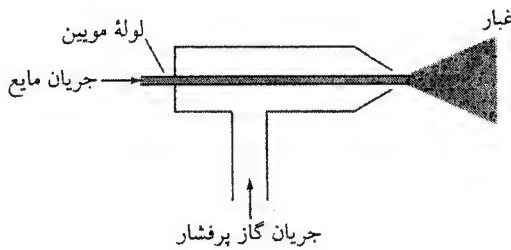


شکل ۲-۲۴. (الف) طیف جذبی جزئی برای بخار سدیم؛ (ب) گذارهای الکترونی مسئول خطوط در (الف)

۲۴-۱. اتم‌سازهای شعله‌ای

اتم‌ساز شعله‌ای شامل یک مهپاش بادی است که محلول نمونه را به مه یا غباری که بعداً وارد شعله می‌شود، تبدیل می‌کند. چنین مهپاشی از نوع لوله‌های هم‌مرکز نشان داده شده در شکل ۳-۲۴ است که در آن نمونه مایع به وسیله بخار پرفشار گازی که در اطراف نوک لوله جریان دارد به درون لوله موئین کلیده می‌شود (اثر برنولی). این فرایند انتقال مایع مکش نامیده می‌شود. جریان سریع گاز، مایع را به قطره‌های ریز با اندازه‌های مختلف تفکیک می‌کند که سپس وارد شعله می‌شوند. مهپاشهای با جریان متقاطع که در آنها گاز با فشار زیاد تحت زاویه قائم نسبت به نوک لوله موئین جریان می‌یابد نیز به کار می‌روند. در اغلب اتم‌سازها، گاز پرفشار، اکسنده است و غبار محتوی اکسنده بعداً با سوخت مخلوط می‌شود.

در حقیقت اوربیتالهای اتمی p به دو تراز انرژی که فقط تفاوت اندکی در انرژی دارند شکافته می‌شوند. اختلاف انرژی بین دو تراز آن قدر کوچک است که همان‌طور که در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است، طیف نشری به صورت یک خط تک ظاهر می‌شود. با استفاده از یک طیف‌سنج با قدرت تفکیک خیلی زیاد، هر یک از خطوط به صورت دوتایی پدیدار می‌شود.



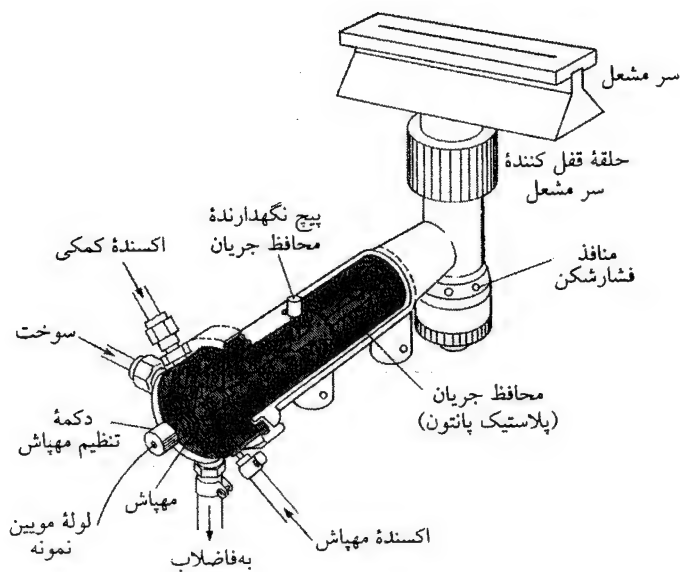
شکل ۲۴-۳. یک مهپاش با لوله هم‌مرکز

توجه کنید که طول پیکهای جذب و نشر سدیم یکسان است.

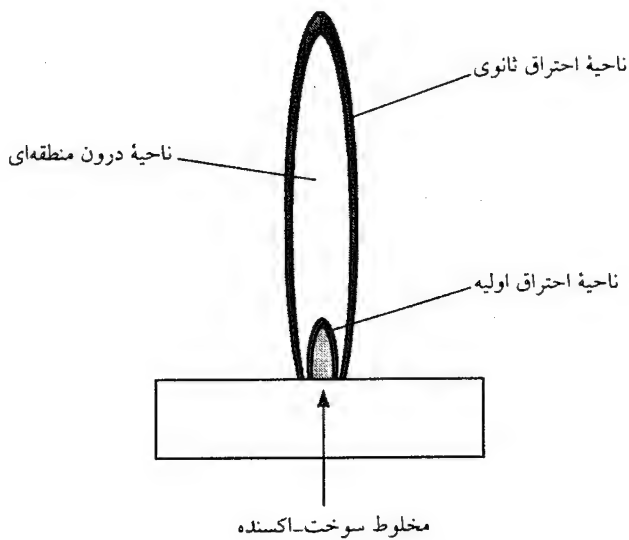
نمودار یک مشعل با جریان آرام تجاری نوعی که یک مهپاش با لوله هم‌مرکز را به کار می‌گیرد در شکل ۲۴-۲ نشان داده شده است. غبار با سوخت مخلوط می‌شود و از میان یک سری تیغه که تمام قطره‌ها بجز ریزترین آنها از حذف می‌کند، می‌گذرد. در نتیجه وجود تیغه‌ها، قسمت عمده نمونه در ته محفظه اختلاط جمع و از آنجا به مخزن فاضلاب هدایت می‌شود. غبار، اکسند و سوخت از یک مشعل شکاف‌دار عبور کرده و شعله‌ای به طول ۵ یا ۱۰ cm ایجاد می‌کنند. مشعلهای با جریان آرام شعله‌ای نسبتاً آرام و مسیری طولانی تأمین می‌کنند. این خواص حساسیت و تکرارپذیری را افزایش می‌دهند. محفظه اختلاط در این نوع مشعل حاوی یک مخلوط بالقوه انفجاری است که اگر سرعت جریانها کافی نباشد ممکن است با پس‌زدن شعله مشعل شود. توجه کنید که مشعل در شکل ۲۴-۴، به همین دلیل، به منافذ آزادکردن فشار مجهز است.

۲۴-۲. خواص شعله‌ها

هنگامی که نمونه مهپاشیده به داخل شعله حمل می‌شود. حلال در ناحیه احتراق اولیه شعله که درست بالای نوک مشعل قرار گرفته است (شکل ۲۴-۵) تبخیر می‌شود. ذرات جامد بسیار ریز حاصل به ناحیه‌ای در مرکز شعله به نام ناحیه درون منطقه‌ای منتقل می‌شوند. اینجا در این داغترین قسمت شعله، اتمهای گازی و یونهای اولیه از ذرات جامد تشکیل می‌شوند. در این ناحیه برانگیختگی طیفهای نشر اتمی نیز رخ می‌دهد. سرانجام، اتمها و یونها به لبه خارجی یا ناحیه احتراق ثانوی، یعنی جایی که قبل از پاشیده‌شدن محصولات اتم‌سازی به داخل اتمسفر ممکن است اکسایش رخ دهد، حمل می‌شوند. از آنجا که سرعت عبور مخلوط سوخت / اکسند از شعله زیاد است، تنها کسری از نمونه متحمل تمام این فرایندها می‌شود؛ در واقع، شعله یک اتم‌ساز بسیار مؤثر نیست.



شکل ۲۴-۴. مشعل با جریان آرام



شکل ۲۴-۵. نواحی شعله

انواع شعله‌های به کار رفته در طیف‌بینی اتمی

سوختها و اکسندہ‌های متداول به کار رفته در طیف‌بینی شعله‌ای و گستره تقریبی دمای قابل حصول با هر یک از این مخلوطها در جدول ۲-۲۴ فهرست شده است. توجه کنید که هنگام استفاده از هوا به عنوان اکسندہ، دماهای 1700°C تا 2400°C با سوختهای مختلف به دست می‌آید. در این دماها فقط گونه‌هایی مانند فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که به آسانی برانگیخته می‌شوند، طیفهای نشری قابل استفاده‌ای تولید می‌کنند. برای فلزات سنگین که با سهولت کمتری برانگیخته می‌شوند، باید اکسیژن یا نیتروژن و اکسید را به عنوان اکسندہ به کار برد. این مواد اکسندہ با سوختهای متداول دماهایی از 2500°C تا 3100°C تولید می‌کنند.

مهباشی به معنی تبدیل به افشانه ریز است.

دستگاههای جذب اتمی شعله‌ای جدید اغلب منحصرأ از مشعلهای با جریان آرام استفاده می‌کنند.

آثار دمای شعله

هم طیف نشری و هم طیف جذبی به طرز پیچیده‌ای تحت تأثیر تغییرات دمای شعله قرار می‌گیرند. دماهای بالاتر کل جمعیت اتمی در شعله و بنابراین حساسیت را افزایش می‌دهند. به هرحال، برای برخی از عناصر، این افزایش جمعیت اتمی بیشتر از کاهش آن با اتلاف اتمها به وسیله یونش است.

دمای شعله همچنین تعداد نسبی اتمهای برانگیخته و نابرانگیخته در شعله را تعیین می‌کند. مثلاً، در شعله هوا / استیلن، نسبت تعداد اتمهای منیزیم برانگیخته به نابرانگیخته را می‌توان

جدول ۲-۲۴ شعله‌های مورد استفاده در طیف‌بینی اتمی

سوخت و اکسندہ	دما، $^{\circ}\text{C}$
گاز / هوا	۱۷۰۰ تا ۱۹۰۰
گاز / O_2	۲۷۰۰ تا ۲۸۰۰
H_2 / هوا	۲۰۰۰ تا ۲۱۰۰
O_2 / H_2	۲۵۵۰ تا ۲۷۰۰
C_2H_2^* / هوا	۲۱۰۰ تا ۲۴۰۰
O_2 / C_2H_2^*	۳۰۵۰ تا ۳۱۵۰
N_2O / C_2H_2^*	۲۶۰۰ تا ۲۸۰۰

* استیلن

محاسبه کرد که حدود 10^{-8} است، در حالی که، در شعله اکسیژن/استیلن که حدود 700°C داغتر است، این نسبت تقریباً 10^{-6} است. بنابراین، کنترل دما در روشهای نشر اتمی از اهمیت زیادی برخوردار است. مثلاً با یک شعله 2500°C ، افزایش دمایی معادل 10°C موجب می‌شود که تعداد اتمهای سدیم در حالت $3p$ حدود ۳٪ افزایش یابد. در صورتی که، کاهش متناظر در تعداد بسیار بیشتر اتمهای حالت پایه تنها حدود ۰٫۲٪ است. بنابراین، روشهای نشری که اساس آنها بر جمعیت اتمهای برانگیخته قرار دارد در مقایسه با روشهای جذبی که در آنها علامت تجزیه‌ای به تعداد اتمهای نابرانگیخته وابسته است، به کنترل بسیار دقیقتر دمای شعله نیاز دارند.

تعداد اتمهای نابرانگیخته در یک شعله نوعی 10^3 تا 10^{10} برابر بیشتر از اتمهای برانگیخته است. با توجه به این تفاوت نتیجه می‌شود که روشهای جذبی به میزان قابل ملاحظه‌ای حساستر از روشهای نشری‌اند. اما در حقیقت، متغیرهای دیگری نیز حساسیت را تحت تأثیر قرار می‌دهند و دو روش مذکور تمایل دارند در این زمینه مکمل یکدیگر باشند. این مطلب در جدول ۳-۲۴ آمده است.

طیفهای جذبی و نشری در شعله‌ها

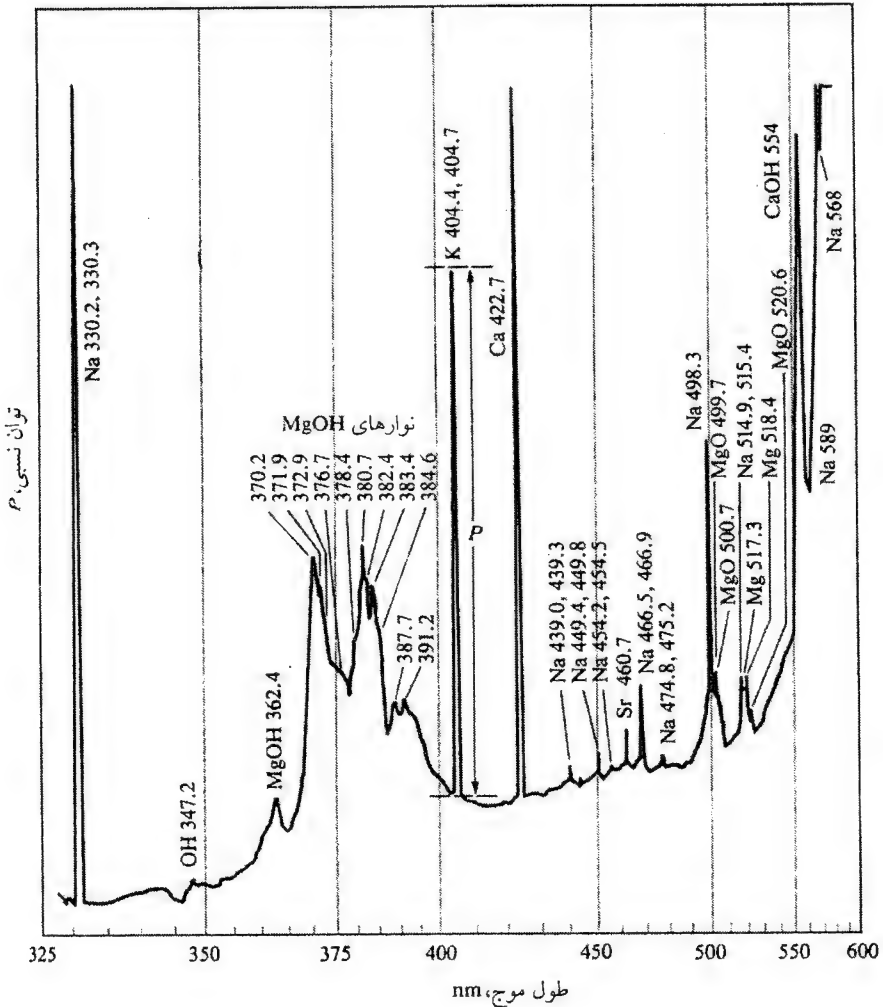
طیفهای نشر و جذب هم اتمی و هم مولکولی هنگام اتم‌سازی نمونه در شعله مشاهده می‌شوند. یک طیف نشر شعله‌ای نوعی در شکل ۶-۲۴ نشان داده شده است. نشر اتمی در این طیف متشکل از نوارهای باریک یا خطوط، مثلاً برای سدیم در 330 nm ، برای پتاسیم در حدود 404 nm و برای کلسیم در 423 nm است. همچنین نوارهای پهن نشری وجود دارند که از برانگیختگی گونه‌های مولکولی مانند MgO ، MgOH ، CaOH و OH حاصل می‌شوند. در اینجا گذارهای ارتعاشی سوار شده بر روی گذارهای الکترونی، خطوطی نزدیک به هم تولید می‌کنند که با طیف‌سنج به طور کامل تفکیک نمی‌شوند.

جدول ۳-۲۴ مقایسه حدود آشکارسازی برای عناصر مختلف با روشهای جذب و نشر شعله‌ای *

جذب شعله‌ای حساستر است	حساسیت دو روش یکسان است	نشر شعله‌ای حساستر است
Ag, As, Au, B,	Cr, Cu, Dy, Er,	Al, Ba, Ca, Eu,
Be, Bi, Cd, Co	Gd, Ge, Mn, Mo	Ga, Ho, In, K,
Fe, Hg, Ir, Mg,	Nb, Pd, Rh, Sc,	La, Li, Lu, Na,
Ni, Pb, Pt, Sb,	Ta, Ti, V, Y,	Nd, Pr, Rb, Re
Se, Si, Sn, Te,	Zr	Ru, Sm, Sr, Tb,
Zn		Tl, Tm, W, Yb

پهنای پیکهای نشر اتمی در حدود 10^{-3} nm است.

طیف جذب اتمی به ندرت ثبت می‌شود، زیرا برای انجام این کار به تفکامساز پیشرفته‌ای که تابشی با پهنای نوار باریک غیرمعمول تولید کند، نیاز است. ظاهر چنین طیفهایی بسیار شبیه شکل ۶-۲۴ است و پیکهای جذب هم اتمی و هم مولکولی وجود دارند. در اینجا محور عمودی به جای توان نسبی، جذب است.



شکل ۶-۲۴. طیف نشری شورآب به دست آمده با شعله اکسی هیدروژن [۵]

یونش در شعله‌ها

تمام عناصر تا درجه‌ای در شعله یونیده می‌شوند که این امر به مخلوطی از اتمها، یونها و الکترون‌ها در محیط داغ منجر می‌شود. مثلاً، هنگامی که نمونه‌ای محتوی باریوم اتمی شود، تعادل



در ناحیه درون منطقه‌ای شعله برقرار می‌گردد. موقعیت این تعادل به دمای شعله و غلظت کل باریوم و همچنین به غلظت الکترونهای حاصل از یونش تمام عناصر دیگر موجود در نمونه بستگی دارد. در دماهای داغترین شعله‌ها ($> 3000 \text{ K}$) تقریباً نیمی از باریوم به شکل یونی وجود دارد. طیفهای نشری و جذبی Ba و Ba^+ کاملاً متفاوت‌اند. بنابراین، در یک شعله با دمای بالا، در طیف، یکی برای اتم باریوم و یکی برای یون آن ظاهر می‌شود. به این دلیل (و دلایل دیگر) کنترل دمای شعله در طیف‌بینی شعله‌ای اهمیت زیادی دارد.

یونش یک گونه اتمی در شعله فرایندی تعادلی است که می‌توان آن را با قانون اثر جرم مورد عمل قرار داد.

طیف یک اتم یا طیف یونهای آن کاملاً متفاوت است.

۲۲ ب - ۳. طیف‌بینی جذب اتمی شعله‌ای

طیف‌بینی جذب اتمی شعله‌ای به دلیل سادگی، مؤثر بودن و قیمت نسبتاً پایین، در حال حاضر پرکاربردترین روش در میان روشهای فهرست‌شده در جدول ۲۴-۱ محسوب می‌شود. استفاده عمومی از این فن برای تجزیه عنصری به وسیله شیمیدانان از اوایل سال ۱۹۵۰ آغاز و پس از آن سریعاً رشد کرد. دلیل اینکه روشهای جذب اتمی تا آن زمان کاربرد گسترده‌ای نیافت، بستگی مستقیم این روشها به مسائل ناشی از پهنای باریک خطوط جذب اتمی بود.

پهنای خطوط

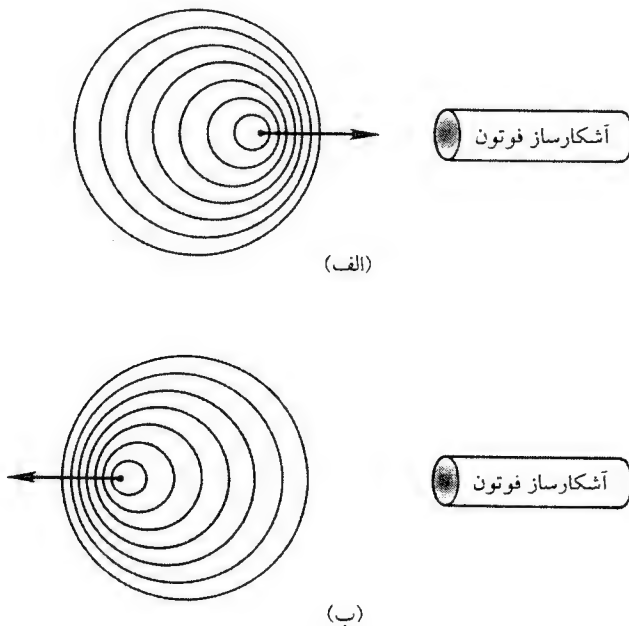
پهنای طبیعی یک خط جذب یا نشر اتمی در حدود 10^{-5} nm است. مع‌ذالک، دو اثر باعث می‌شوند تا خطوط طیفی با مضربی از ۱۰۰ (یا بیشتر) پهن شوند. همان‌طور که خواهیم دید، پهن‌شدگی خطوط در طراحی دستگاههای جذب اتمی نکته مهمی است.

پهن‌شدگی دوپلری. پهن‌شدگی دوپلری از حرکت سریع اتمها هنگام نشر تابش به وسیله آنها ناشی می‌شود. زمانی که نشرکننده به سمت آشکارساز حرکت می‌کند، طول‌موج تابشی که به

آشکارساز می‌رسد کمی کوتا‌تر و هنگامی‌که از آشکارساز دور می‌شود اندکی بلندتر است. این تفاوت نمایانگر جابه‌جایی معروف به نام جابه‌جایی دوپلری است (شکل ۷-۲۴ را ببینید). اثر نهایی شامل افزایشی در پهنای خط نشری است. دقیقاً به همین دلیل، اثر دوپلری باعث پهن‌شدگی خطوط جذبی نیز می‌شود. این نوع پهن‌شدگی هنگامی‌که دمای شعله افزایش می‌یابد چشمگیرتر است، زیرا در نتیجه افزایش دما، سرعت حرکت اتمها زیاده‌تر می‌شود.

پهن‌شدگی فشاری. پهن‌شدگی فشاری از برخورد اتمها ناشی می‌شود که به تغییرات کوچکی در انرژیهای حالت پایه آنها و لذا تفاوت‌های ناچیزی در انرژی حالت‌های پایه و برانگیخته منجر می‌گردد. مانند پهن‌شدگی دوپلری، پهن‌شدگی فشاری با ازدیاد دما، افزایش می‌یابد. از این‌رو، در دماهای بالا همیشه نوارهای جذبی و نشری پهنتری به وجود می‌آید.

اثر پهنای باریک خط بر اندازه‌گیریه‌ای جذب. از آنجا که انرژی گذارها برای خطوط جذب



شکل ۷-۲۴. علل پهن‌شدگی دوپلری. (الف) هنگامی‌که یک اتم به سمت آشکارساز فوتون حرکت و تابشی نشر می‌کند، آشکارساز اغلب ستیغ موجها را می‌بیند و تابشی با فرکانس بالاتر را آشکار می‌کند. (ب) موقعی‌که اتم از آشکارساز فوتون دور می‌شود و تابش نشر می‌کند، آشکارساز اغلب کمتر ستیغها را می‌بیند و بنابراین تابشی با فرکانس کمتر را آشکار می‌سازد.

اتمی دو عنصر ویژه است، روشهای تجزیه‌ای مبتنی بر جذب اتمی از گزینش پذیری بالایی برخوردارند. با این حال، خطوط باریک در تجزیه کمی مشکلی به وجود می‌آورند که اغلب در جذب مولکولی با آن روبه‌رو نمی‌شویم.

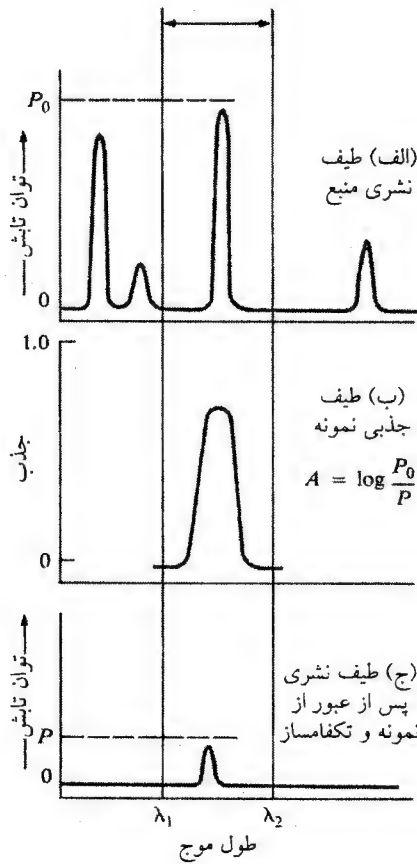
پهنای پیکهای جذب اتمی خیلی کمتر از پهنای نوار مؤثر اغلب تکفامسازها است.

پهن شدگی دوپلری و پهن شدگی فشاری، هر دو به دما وابسته‌اند.

هیچ تکفامساز معمولی قادر نیست نوار تابشی به باریکی پهنای نوار یک خط جذب اتمی نوعی (2000 nm تا 5000 nm) تولید کند. در نتیجه، استفاده از تابشی که با یک تکفامساز، از یک منبع پیوسته جدا شود، بدون شک موجب انحرافات دستگاهی از قانون بیر می‌گردد (بحث مربوط به انحرافات دستگاهی از قانون بیر را در بخش ۲۱ ب-۲ ببینید). علاوه براین، از آنجا که کسر تابش جذب شده از چنین باریکه‌ای کوچک است، آشکارساز علامتی را دریافت می‌کند که کمتر تضعیف شده (یعنی $P \rightarrow P_0$) و حساسیت اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. این اثر با منحنی پایینی شکل ۲۱-۵ نشان داده شده است.

مشکل به وجود آمده توسط پیکهای جذبی باریک، در اواسط دهه ۱۹۵۰ با استفاده از تابش منبعی که نه تنها خطی با همان طول موج انتخاب شده برای اندازه‌گیریهای جذبی، بلکه همچنین خطی را که باریکتر است نشر می‌کند، برطرف گردید. مثلاً، یک لامپ بخار جیوه به عنوان منبع تابش خارجی جهت اندازه‌گیری جیوه انتخاب می‌شود. در چنین لامپی، اتمهای جیوه گازی که به طریق الکتریکی برانگیخته شده‌اند، با نشر تابشی که طول موجهای آن برابر، با طول موجهای جذب شده به وسیله اتمهای جیوه آنالیت موجود در شعله است، به حالت پایه برمی‌گردند. از آنجا که لامپ در دمایی کمتر از دمای شعله به کار برده می‌شود، پهن شدگی دوپلری و فشاری خطوط نشری لامپ به مراتب کمتر از پهن شدگی نوارهای جذبی آنالیت در شعله داغی است که آنالیت را نگه می‌دارد. بنابراین، پهنای نوار مؤثر خطوط نشر شده توسط لامپ در مقایسه با پهنای نوار متناظر پیکهای جذبی آنالیت در شعله به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر است.

ترفندی که عموماً در روشهای جذب اتمی به کار می‌رود در شکل ۲۴-۸ نشان داده شده است. چهار خط نشری باریک حاصل از یک منبع لامپ اتمی نوعی در شکل ۲۴-۸ الف نشان داده شده است. این شکل همچنین نشان می‌دهد که چگونه یکی از این خطوط به وسیله یک صافی یا تکفامساز جدا می‌شود. طیف جذب شعله‌ای آنالیت بین طول موجهای 810 nm و 812 nm در شکل ۲۴-۸ ب نشان داده شده است؛ توجه کنید که پهنای پیک جذب در شعله به میزان قابل توجهی از پهنای خط نشری لامپ بزرگتر است. همان‌طور که در شکل ۲۴-۸ ج نشان داده شده



شکل ۲۴-۸. جذب اتمی یک خط رزونانسی

است، شدت باریکه فرودی، P_0 ، با عبور از نمونه به P کاهش یافته است. از آنجا که پهنای نوار خط نشری لامپ اکنون خیلی کمتر از پهنای نوار پیک جذب در شعله است، $\log P_0 / P$ احتمالاً با غلظت رابطه خطی دارد.

منابع خطی

دو نوع لامپ در دستگاههای جذب اتمی مورد استفاده قرار می‌گیرد: لامپهای کاتدی توخالی و لامپهای تخلیه‌ای بدون الکترود.

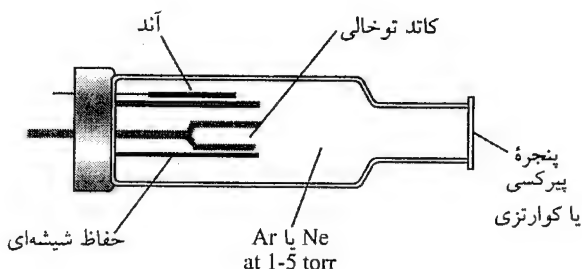
لامپهای کاتدی توخالی. مفیدترین منبع تابش برای طیف‌بینی جذب اتمی لامپ کاتدی توخالی است که به طور شمایی در شکل ۹-۲۴ نشان داده شده است. این لامپ از یک آند تنگستنی و یک کاتد استوانه‌ای قرار گرفته در یک لوله شیشه‌ای درزبندی‌شده محتوی یک گاز بی اثر مثل آرگون تحت فشار ۱ تا ۵ torr تشکیل شده است. کاتد از فلز آلالت ساخته می‌شود یا لایه‌ای از آن فلز را نگه می‌دارد.

اعمال پتانسیلی در حدود 300 V بین الکترودها موجب یونش آرگون و تولید جریان ۵ تا 10 mA در اثر مهاجرت کاتیونهای آرگون و الکترونها به طرف دو الکترود می‌شود. اگر پتانسیل به اندازه کافی بزرگ باشد، کاتیونهای آرگون با انرژی کافی به کاتد برخورد کرده و برخی از اتمهای فلز را بیرون انداخته و به این ترتیب یک ابر اتمی تولید می‌کنند؛ این فرایند را بیرون پرانی می‌نامند. اتمهای فلزی بیرون پرانده شده که در حالت برانگیخته‌اند، در اثر برگشت به حالت پایه، طول موج ویژه خود را نشر می‌کنند. حائز اهمیت است خاطر نشان کنیم که اتمهایی مولد خطوط نشری در لامپ در مقایسه با اتمهای آلالت موجود در شعله از دمای بسیار کمتری برخوردارند. بنابراین، خطوط نشری لامپ در مقایسه با پیکهای جذب در شعله کمتر پهن می‌شوند. سرانجام، اتمهای فلزی بیرون پرانده شده مجدداً به سطح کاتد (یا دیواره‌های لامپ) نفوذ کرده و رسوب می‌کنند.

بیرون پرانی فرایندی است که در آن اتمها یا یونها به وسیله باریکه‌ای از ذرات باردار بیرون انداخته می‌شوند.

لامپهای کاتدی توخالی، طیف‌بینی جذب اتمی را عملی ساخته‌اند.

لامپهای کاتدی توخالی برای حدود ۴۰ عنصر از منابع تجاری در دسترس‌اند. کاتد بعضی از آنها شامل بیش از یک عنصر است، چنین لامپهایی خطوط طیفی لازم برای اندازه‌گیری چند



شکل ۹-۲۴. نمودار یک لامپ کاتدی توخالی

گونه را تولید می‌کنند. ابداع لامپ کاتدی توخالی به عنوان مهمترین رویداد، در سیر تکامل طیف‌بینی جذب اتمی محسوب می‌شود.

لامپهای تخلیه الکتریکی بدون الکتروود. لامپهای تخلیه الکتریکی بدون الکتروود منابع مفید طیفهای خطی اتمی اند و تابشهایی را تولید می‌کنند که شدت آنها معمولاً یک یا دو مرتبه بزرگی بیشتر از شدت خطوط طیفی حاصل از لامپ کاتدی توخالی است. یک لامپ نوعی از یک لوله کوآرتزی درزبندی شده محتوی یک گاز بی اثر مانند آرگون، تحت فشار چند تور و مقدار کمی از فلز آنالیت (یا نمک آن) ساخته می‌شود. لامپ هیچ الکتروودی ندارد، اما در عوض از یک میدان پرشدت تابش فرکانس رادیویی یا ریزموج نیرو می‌گیرد. در این میدان، آرگون پوشیده می‌شود و یونها به وسیله اجزای با فرکانس زیاد میدان شتاب می‌گیرند، تا اینکه آنها انرژی کافی برای برانگیختن (به وسیله برخورد) اتمهای فلزی را که طیف آن مورد نظر است به دست می‌آورند. لامپهای تخلیه الکتریکی بدون الکتروود تجاری برای چند عنصر در دسترس است. به نظر نمی‌رسد که عملکرد این لامپها به اندازه لامپ کاتدی توخالی اعتمادپذیر باشد.

مدوله کردن منبع

در اندازه‌گیری جذب اتمی لازم است تابش حاصل از منبع و تابش ناشی از شعله تمایز قائل شویم. قسمت زیادی از تابش مربوط به شعله توسط تکفاساز که همیشه بین شعله و آشکارساز قرار دارد، حذف می‌شود. با این حال، برانگیختگی گرمایی کسری از اتمهای آنالیت در شعله، تابشی با طول موج متناظر با طول موجی که تکفاساز روی آن نشان می‌شود، تولید می‌کند. آنجا که این تابش حذف نمی‌شود، لذا به عنوان یک منبع بالقوه مزاحم عمل می‌کند. اثر نشر آنالیت به وسیله مدوله کردن خروجی لامپ کاتدی توخالی که شدت آن در یک فرکانس ثابت افت و خیز می‌کند، حذف می‌شود. بنابراین، آشکارساز یک علامت متناوب از لامپ کاتدی توخالی و یک علامت پیوسته از شعله دریافت و این علامتها را به انواع جریانهای الکتریکی مربوط تبدیل می‌کند. سپس یک سیستم نسبتاً ساده الکترونیکی علامت dc مدوله نشده حاصل از شعله را حذف می‌کند و علامت ac ناشی از یک منبع را به سمت یک تقویت‌کننده و سرانجام به وسیله قرائت عبور می‌دهد.

مدوله کردن عبارت است از تغییر عمودی و نظام‌مند بعضی از خواص یک علامت مانند فرکانس، دامنه یا طول موج. در AAS، خروجی منبع از حالت پیوسته به متناوب، مدوله می‌شود.

برشگرهای باریکه به طور گسترده‌ای در طیف‌بینی برای تولید باریکه‌های مدوله شده تابش به کار برده می‌شوند.

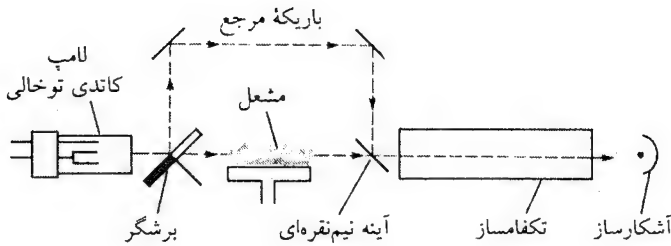
مدوله کردن اغلب با قراردادن یک برشگر مدور بین منبع و شعله که با موتور می‌چرخد انجام می‌شود (شکل ۲۴-۱۰). قسمتهایی از برشگر فلزی طوری برداشته شده است که در نیمی از اوقات تابش از دستگاه عبور می‌کند و در نیمی دیگر، بازتابیده می‌شود. چرخش برشگر با سرعت ثابت موجب می‌شود که شدت باریکه رسیده به شعله متناوباً از صفر به ماکسیمم و سپس به صفر تغییر کند: برای مدوله کردن به روش دیگر، می‌توان از مولدهای متناوب (ac) برای به کار انداختن منبع استفاده کرد.

دستگاههای طیف بینی جذب اتمی

یک دستگاه جذب اتمی حاوی همان اجزای اساسی دستگاه طراحی شده برای اندازه‌گیریهای جذب مولکولی است: یک منبع، یک ظرف نمونه (در اینجا یک مخزن شعله)، یک طول موج گزین و یک سیستم آشکارساز / قرائت. هم دستگاههای تک پرتوی و هم دو پرتوی به وسیله سازندگان متعددی ارائه می‌شوند. گستره پیچیدگی و قیمت این دستگاهها (بیش از چند هزار دلار) هر دو قابل توجه است.

نورسنجها. یک دستگاه طیف‌بینی جذب اتمی حداقل باید قادر باشد پهنای نواری به اندازه کافی باریک در اختیار بگذارد تا خط طیفی انتخاب شده برای اندازه‌گیری را از سایر خطوطی که ممکن است تداخل کنند و یا حساسیت روش را کاهش دهند، جدا کند. نورسنج مجهز به یک لامپ کاتدی توخالی و صافیها برای اندازه‌گیری غلظت فلزات قلیایی که در ناحیه مرئی تنها چند خط رزونانسی کاملاً مجزا دارند، مناسب است. یک نورسنج چندمنظوره با صافیهای تداخلی و لامپهایی به سهولت تعویض پذیر به فروش می‌رسد. برای هر عنصر از صافی و لامپ جداگانه‌ای استفاده می‌شود. نتایج رضایت‌بخش برای اندازه‌گیری ۲۲ فلز ادعا شده است.

طیف نورسنجها. اغلب اندازه‌گیریهای جذب اتمی با استفاده از دستگاههای مجهز به تکفامساز توری فرابنفش / مرئی انجام می‌شوند. شمایی از یک دستگاه دو پرتوی نوعی در شکل ۲۴-۱۰ نشان داده شده است. تابش حاصل از لامپ کاتدی توخالی توسط برشگر قطع شده و به طریق مکانیکی به دو باریکه تقسیم می‌شود، یکی از این باریکه‌ها از میان شعله و دیگری از اطراف شعله عبور می‌کند. یک آینه نیم‌نقره‌ای هر دو باریکه را به یک مسیر برمی‌گرداند که به این وسیله، آنها متناوباً از تکفامساز عبور می‌کنند و به آشکارساز می‌رسند. سپس پردازشگر علامت، علامت ac تولیدشده توسط منبع نور قطع شده را از علامت dc حاصل از شعله جدا می‌کند. آنگاه لگاریتم نسبت بین علامت ac مرجع و نمونه محاسبه و جهت نمایش به صورت جذب، به سیستم قرائت ارسال می‌شود.



شکل ۲۴-۱۰. مسیرهای نوری در یک طیف نورسنج جذب اتمی دو پرتوی

تداخلها. روشهای جذب اتمی در معرض دو نوع تداخل قرار دارند. تداخلهای طیفی هنگامی تحقق می‌یابند که ماده ذره‌ای از فرایند اتمی شدن تابش فرودی از منبع را پراکنده کند، یا جذب یک گونه تداخل‌کننده آن قدر به طول موج جذب آنالیت نزدیک باشد که همپوشانی پیکهای جذب رخ دهد. تداخلهای شیمیایی از فرایندهای مختلف شیمیایی که طی اتمی شدن رخ می‌دهند و مشخصات جذب آنالیت را تغییر می‌دهند، ناشی می‌شود.

تداخلهای طیفی در AAS در اثر پراکندگی تابش به وسیله محصولات بالقوه در شعله و جذب تابش توسط گونه‌های مولکولی در شعله به وجود می‌آید.

تداخلهای طیفی. از آنجا که خطوط نشری منابع کاتدی توخالی بسیار باریک‌اند، تداخل ناشی از همپوشانی خطوط طیفی نادر است. با وجود این، اگر جدایی بین دو خط طیفی در حد 0.1 nm باشد، چنین تداخلی ممکن است رخ دهد. مثلاً، خط طیفی وانادیم در 308.211 nm در تجزیه مبتنی بر جذب آلومینیم در 308.215 nm تداخل خواهد کرد. به هر حال، با انتخاب خط طیفی دیگر آلومینیم (مثلاً 309.27 nm) به آسانی از تداخل ممانعت به عمل می‌آید.

تداخلهای طیفی از وجود محصولات مولکولی احتراق که نوار جذبی پهن نشان می‌دهند، یا محصولات ذره‌ای که تابش را پراکنده می‌سازند نیز ایجاد می‌شوند. هر دو، توان تابش عبوری را کاهش می‌دهند و به خطاهای تجزیه‌ای مثبت منجر می‌شوند. در صورتی که منبع این محصولات فقط مخلوط سوخت - اکسند باشد، از اندازه‌گیرهای جذب با پاشاندن یک محلول شاهد به داخل شعله، تصحیحات به آسانی به دست می‌آید.

یک مشکل پردر زمره زمانی بروز می‌کند که ماتریس نمونه خود منبع جذب یا پراکندگی باشد. در این نوع تداخل توان باریکه عبوری، P ، به وسیله اجزای ماتریس کم می‌شود، اما پرتو

باریکه فرودی، P_0 ، کاهش نمی‌یابد و لذا خطای مثبتی در جذب و در نتیجه غلظت حاصل می‌شود. مثلاً، در تعیین باریم در مخلوطهای قلیایی خاکی یک تداخل ماتریسی بالقوه مربوط به جذب رخ می‌دهد. طول موج خط طیفی باریم که برای تجزیه جذب اتمی به کار می‌رود، در مرکز یک نوار جذبی پهن مولکول CaOH واقع می‌شود که موجب تداخل کلسیم در تجزیه باریم می‌شود. این اثر نهایی به آسانی به وسیله جانشین کردن نیتروژن و اکسید به جای هوا به عنوان اکسنده برطرف می‌شود؛ دمای بالاتر CaOH را تجزیه و نوار جذبی را حذف می‌کند.

تداخلهای طیفی مربوط به پراکندگی به وسیله محصولات اتم‌سازی اغلب موقعی رخ می‌دهند که محلولهای غلیظ محتوی عناصری مانند تیتانیم، زیرکونیم و تنگستن، یعنی تمام عناصری که اکسیدهای پایدار تشکیل می‌دهند، به داخل شعله افشاندن شوند. به نظر می‌رسد که در این شرایط، ذرات اکسید فلزی که قطر بزرگتری از طول موج نور دارند، تشکیل می‌شوند و باریکه فرودی را پراکنده می‌کنند.

خوشبختانه در اتم‌سازی شعله‌ای تداخلهای طیفی ناشی از محصولات ماتریسی زیاد وجود ندارند و معمولاً با تغییر پارامترهای تجزیه‌ای مانند دما و نسبت سوخت به اکسنده، می‌توان از این تداخلها پرهیز کرد، یا اینکه، اگر متعجب تداخل معلوم باشد، یک مقدار اضافی از تداخل را می‌توان هم به نمونه و هم به استانداردها افزود. در صورتی که مقدار اضافی در مقایسه با غلظت حاصل از ماتریس نمونه زیاد باشد، شرکت نمونه قابل ملاحظه نخواهد بود. حجم اضافه شده را گاهی بافر تابشی می‌نامند.

بافر تابشی حجمی است که به مقدار زیاد هم به نمونه‌ها و هم به استانداردها در طیف‌بینی اتمی اضافه می‌شود تا اثر ماتریس را منتفی کند و بنابراین تداخل را به حداقل برساند.

تداخلهای شیمیایی. تداخلهای شیمیایی را اغلب می‌توان با انتخاب مناسب شرایط عمل به حداقل رساند. شاید متداولترین نوع تداخل شیمیایی از آنیونهای ناشی می‌شوند که با آنالیت ترکیبات با فراریت کم می‌سازند و بنابراین سرعت اتمی شدن آنالیت را کاهش می‌دهند. نتیجه این رویداد، حصول نتایج پایین است. یک مثال در این زمینه، کاهش جذب کلسیم در اثر افزایش غلظت یونهای سولفات یا فسفات است که با یون کلسیم ترکیبات غیرفرار تشکیل می‌دهند.

مزاحمتهای شیمیایی در AAS از واکنشهای بین آنالیت و تداخل‌کننده‌هایی که غلظت آنالیت را در شعله کاهش می‌دهند، ناشی می‌شوند.

تداخلهای ناشی از تشکیل گونه‌های با فراریت کم را اغلب می‌توان با استفاده از دماهای بالاتر

حذف یا کم کرد. یا اینکه، عوامل رهاساز را که کاتیون‌اند و ترجیحاً با عامل تداخل واکنش می‌دهند و از برهم‌کنش آن با آنالیت جلوگیری می‌کنند می‌توان به کار برد. مثلاً، افزایش مقدار اضافی یون استروئیسیم یا لانتان، تداخل فسفات در اندازه‌گیری کلسیم را به حداقل می‌رساند. در اینجا، استروئیسیم یا لانتان جایگزین آنالیت در ترکیب غیر فرار تشکیل شده با تداخل‌کننده می‌شود.

عوامل حفاظتی، با تشکیل گونه‌های پایدار ولی فرار با آنالیت، از تداخل جلوگیری می‌کنند. سه واکنشگر متداول برای این منظور عبارت‌اند از EDTA، ۸-هیدروکسی کینولین و APDC (نمک آمونیوم ۱-پیرولیدین کربودی تیوبیک اسید). مثلاً، مشخص شده است که حضور EDTA تداخل سیلیسیم، فسفات و سولفات را در تعیین کلسیم از بین می‌برد.

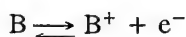
عوامل رهاساز کاتیون‌هایی‌اند که به طور گزینشی با آنیونها واکنش می‌دهند و به این ترتیب از تداخل آنها در تعیین یک آنالیت کاتیونی جلوگیری می‌کنند.

عوامل حفاظتی واکنشگرهایی هستند که با آنالیت کمپلکسهای فرار پایدار تشکیل می‌دهند و به این ترتیب از مزاحمت آنیون‌هایی که با آنالیت ترکیبات غیرفرار تشکیل می‌دهند جلوگیری می‌کنند.

آثار یونش. یونش اتمها و مولکولها در مخلوطهای احتراقی حاوی هوا به عنوان اکسنده معمولاً ناچیز است. اما در شعله‌های با دمای بالا که از اکسیژن یا نیتروژن اکسید به عنوان اکسنده استفاده می‌شود، یونش قابل ملاحظه است و غلظت قابل ملاحظه‌ای از الکترونهای آزاد در نتیجه تعادل زیر وجود دارد:



در اینجا M اتم یا مولکول خنثی و M^+ یون آن را نشان می‌دهد. عموماً طیف M^+ با طیف M کاملاً متفاوت است و لذا یونش آنالیت به نتایج پایین منجر می‌شود. شایان توجه است که رفتار با فرایند یونش به عنوان یک واکنش تعادلی، با تولید الکترونهای آزاد به عنوان یکی از محصولات، دال بر این است که درجه یونش اتم آنالیت قویاً تحت تأثیر حضور فلزات یونیدنی در شعله قرار می‌گیرد. از این رو، در صورتی که محیط حاوی نه تنها گونه M بلکه گونه B نیز باشد و B مطابق رابطه زیر یونیده شود



درجه یونش M به دلیل اثر جرم الکترونهای حاصل از B کاهش می‌یابد. خطاهای ناشی از یونش آنالیت را اغلب می‌توان با افزودن یک عامل یونشکاه که غلظت نسبتاً بالایی از الکترونها را در

شعله تولید می‌کنند. حذف کرد؛ در این صورت کاهش یونش آنالیت حاصل می‌شود. نمکهای پتاسیم به دلیل انرژی یونش پایین این عنصر، معمولاً به عنوان عوامل یونشگاه مورد استفاده قرار می‌گیرند.

یونش آنالیت باعث می‌شود که نتایج AA پایین باشند.

یونشگاه گونه‌ای است که به آسانی یونیده می‌شود و با تولید غلظت بالایی از الکترونها در شعله از یونش آنالیت جلوگیری می‌کند.

تجزیه کمی با طیف‌بینی جذب اتمی

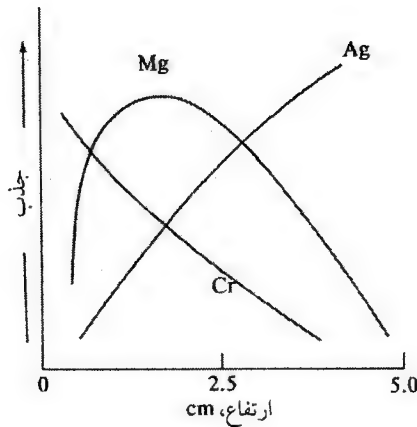
طیف‌بینی جذب اتمی وسیله حساسی را برای تعیین بیش از ۶۰ عنصر در اختیار می‌گذارد. این روش برای اندازه‌گیری روزمره به وسیله افراد غیرماهر مناسب است.

ناحیه شعله برای اندازه‌گیریهای کمی. جذب سه عنصر به صورت تابعی از فاصله از نوک مشعل در شکل ۱۱-۲۴ نشان داده شده است. برای منیزیم و نقره افزایش اولیه در جذب به علت افزایش غلظت اتمها در مسیر مشعل است که از قرارگرفتن طولانی‌تر نمونه در معرض گرما ناشی می‌شود. ولی جذب منیزیم در نزدیکی مرکز شعله به یک ماکسیسم می‌رسد و سپس به دلیل اکسایش به منیزیم اکسید، نزول می‌کند. این اثر برای نقره مشاهده نمی‌شود، زیرا این عنصر نسبت به اکسایش بسیار مقاومتر است. برای کروم که اکسیدهای خیلی پایدار تشکیل می‌دهد، حداکثر جذب بلافاصله بالای نوک مشعل روی می‌دهد. برای این عنصر، تشکیل اکسید بلافاصله بعد از تشکیل اتمهای کروم آغاز می‌شود.

جذب آنالیت در شعله از قسمتی به قسمت دیگر فرق می‌کند.

همان‌طور که از شکل ۱۱-۲۴ آشکار است، قسمتی از شعله که در تجزیه باید مورد استفاده قرار گیرد از عنصری به عنصر دیگر فرق می‌کند و علاوه بر این، موقعیت شعله نسبت به منبع باید طی درجه‌بندی و تجزیه دقیقاً ثابت باقی بماند. عموماً موقعیت شعله باید طوری تنظیم شود که حداکثر خواندن در جذب به دست آید.

درجه‌بندی. روشهای جذب اتمی کمی اغلب بر پایه منحنیهای درجه‌بندی که اصولاً خطی اند استوارند. مع‌ذالک، انحراف از خطی بودن رخ می‌دهد و تجزیه هرگز نباید فقط براساس



شکل ۱۱-۲۴. نیم‌رخ جذب شعله‌ای برای سه عنصر

اندازه‌گیری یک استاندارد تک و با فرض اینکه از قانون بیر تبعیت می‌شود، انجام گیرد. علاوه بر این، تولید بخار اتمی شامل متغیرهای کنترل ناپذیر کافی است که اندازه‌گیری جذب حداقل یک محلول استاندارد را در هر زمانی که تجزیه انجام می‌شود، الزامی می‌سازد. بنابراین هر انحراف استاندارد از مقدار درجه‌بندی اولیه آن را می‌توان برای تصحیح نتایج تجزیه‌ای به کار برد.

روش افزایش استاندارد. روش افزایش استاندارد به طور وسیعی در طیف‌بینی جذب اتمی به کار می‌رود. در این روش، دو یا چند حجم از نمونه به بالنهای حجم‌سنجی منتقل می‌شود. یکی از آنها را مستقیماً به حجم می‌رسانند و مقدار معلومی از آنالیت را قبل از رقیق‌کردن نمونه دیگر به همان حجم، به آن می‌افزایند. جذب هر یک اندازه‌گیری می‌شود (اگر روش ناآشنا باشد، چند افزایش استاندارد متفاوت توصیه می‌شود). در صورتی که بین جذب و غلظت رابطه خطی وجود داشته باشد (و این باید به طور تجربی ثابت شود)، روابط زیر به کار می‌رود:

$$A_x = \frac{k V_x c_x}{V_T}$$

$$A_T = \frac{R V_x c_x}{V_T} + \frac{R V_s c_s}{V_T} \quad (۱-۲۴)$$

در اینجا، V_x و c_x حجم و غلظت محلول آنالیت و V_s و c_s حجم و غلظت استاندارد و V_T حجم کل است؛ A_T و A_x به ترتیب جذب نمونه به تنهایی و نمونه به علاوه استاندارد است. از ترکیب این دو معادله، رابطه زیر به آسانی به دست می‌آید

$$c_x = \left(\frac{A_x}{A_T - A_x} \right) \frac{c_s V_s}{V_x}$$

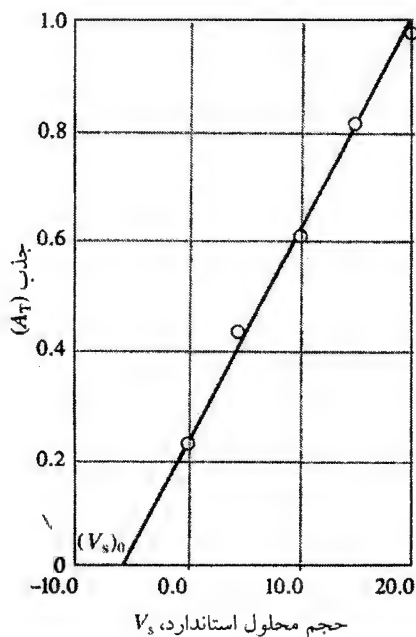
در صورتی که افزایشهای استاندارد متعددی انجام شود، مطابق آنچه در شکل ۱۲-۲۴ مشاهده می‌شود، می‌توان A_T در معادله ۱-۲۴ را در برابر c_s رسم کرد. سپس می‌توان خط راست حاصل را تا $A_T = 0$ برونیابی کرد. با جایگزینی این رابطه در معادله ۱-۲۴ و نوآرایی آن خواهیم داشت

$$c_x = \frac{-c_x(V_s)_0}{V_x}$$

که $(V_s)_0$ حجم برونیابی‌شده استاندارد است. استفاده از روش افزایش استاندارد، تغییرات ناشی از تداخلهای فیزیکی و شیمیایی در محلول آنالیت را خنثی می‌کند.

روش افزایش استاندارد اغلب تداخلهای موجود در ماتریس نمونه را خنثی می‌کند.

طیف‌بینی نشر اتمی هم اطلاعات کیفی و هم اطلاعات کمی درباره یک آنالیت در اختیار می‌گذارد.



شکل ۱۲-۲۴. رسم معادله ۱-۲۴ برای داده‌های افزایش استاندارد

حدود آشکارسازی و صحت. حدود آشکارسازی برای تعدادی از عناصر متداول به وسیله جذب اتمی شعله‌ای و نیز روشهای نشر شعله‌ای در ستون دوم جدول ۴-۲۴ آمده است. تحت شرایط عادی، خطای نسبی تجزیه جذب شعله‌ای در حدود ۱٪ تا ۲٪ است. با مراقبتهای ویژه، می‌توان این رقم را به چند دهم درصد رسانید.

۲۴ ب- ۴. طیف‌بینی نشر شعله‌ای

طیف‌بینی نشر اتمی که از شعله استفاده می‌کند (طیف‌بینی نشر شعله‌ای یا نورسنجی شعله‌ای نیز نامیده می‌شود) در تجزیه عنصری کاربرد گسترده‌ای یافته است. مهمترین کاربردهای آن در تعیین سدیم، پتاسیم، لیتیم و کلسیم به‌ویژه در سیالات و بافتهای زیست‌شناختی است. به دلایل

جدول ۴-۲۴ حدود آشکارسازی روشهای طیف‌بینی اتمی برای عناصر برگزیده*

عناصر	جذب، شعله‌ای [۶]	جذب، گرما برقی [۷]	نشر، شعله‌ای [۶]	نشر، ICP
Al	۳۰	۰.۰۰۵	۵	۲
As	۱۰۰	۰.۰۲	۰.۰۰۰۵	۴۰
Ca	۱	۰.۰۲	۰.۱	۰.۰۲
Cd	۱	۰.۰۰۰۱	۸۰۰	۲
Cr	۳	۰.۰۱	۴	۰.۳
Cu	۲	۰.۰۰۲	۱۰	۰.۱
Fe	۵	۰.۰۰۵	۳۰	۰.۳
Hg	۵۰۰	۰.۱	۰.۰۰۰۴	۱
Mg	۰.۱	۰.۰۰۰۰۲	۵	۰.۰۵
Mn	۲	۰.۰۰۰۲	۵	۰.۰۶
Mo	۳۰	۰.۰۰۵	۱۰۰	۰.۲
Na	۲	۰.۰۰۰۲	۰.۱	۰.۲
Ni	۵	۰.۰۲	۲۰	۰.۴
Pb	۱۰	۰.۰۰۲	۱۰۰	۲
Sn	۲۰	۰.۱	۳۰۰	۳۰
V	۲۰	۰.۱	۱۰	۰.۲
Zn	۲	۰.۰۰۰۰۵	۰.۰۰۰۵	۲

* تمام مقادیر برحسب $\text{mL} / \text{نانوگرم} = 10^{-3} \mu\text{g/mL} = 10^{-3} \text{ppm}$

راحتی، سرعت و رهایی نسبی از تداخلها، طیف‌بینی نشر شعله‌ای روش برگزیده برای تعیین این عناصر است، زیرا در غیر این صورت اندازه‌گیری آنها مشکل است. این روش با درجات مختلفی از موفقیت برای تعیین حدود نیمی از عناصر موجود در جدول تناوبی به کار رفته است. طیف‌بینی نشر شعله‌ای علاوه بر کاربردهای کمی خود، برای تجزیه‌های کیفی نیز مفید است. طیفهای کامل به سهولت ثبت می‌شوند؛ سپس شناسایی عنصر موجود براساس طول‌موج پیکها که برای هر عنصر ویژه است، انجام می‌شود. از این نظر نشر شعله‌ای در مقایسه با جذب شعله‌ای یک برتری آشکار دارد و آن این است که جذب شعله‌ای به دلیل طبیعت ناپیوسته منابع تابشی که باید مورد استفاده قرار گیرند، طیف جذبی کاملی را در اختیار نمی‌گذارد.

دستگاههای نشر اتمی و جذب اتمی مشابه‌اند. بجز اینکه در اندازه‌گیری نشری به هیچ لامپی نیاز نیست.

دستگاهها

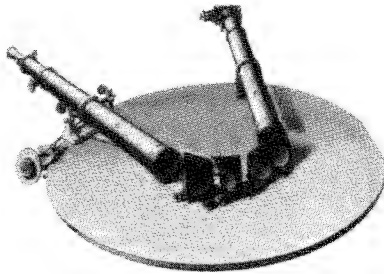
دستگاهها برای کارهای نشر شعله‌ای از نظر طرح مشابه دستگاههای جذب شعله‌ای‌اند بجز اینکه در اولی شعله به عنوان منبع تابش عمل می‌کند؛ بنابراین، به لامپ کاتدی توخالی و برشگر نیازی نیست.

برای تجزیه‌های غیر روزمره، یک طیف نورسنج فرابنفش-مرئی با تفکیک در حدود 0.5 nm به مطلوب است. چنین دستگاهی می‌تواند طیف نشری کاملی را که برای شناسایی عناصر موجود در نمونه مفیدند در اختیار بگذارد. مثالی از یک طیف نشر شعله‌ای نوعی برانگیخته با شعله اکسی هیدروژن در شکل ۶-۲۴ نشان داده شده است. نمونه یک شورآب بود و نوارها و خطوط طیفی برای چند عنصر شناسایی شدند. شکل نشان می‌دهد که چگونه تصحیحات زمینه‌ای با استفاده از یک طیف ثبت شده انجام می‌شود.

نورسنجهای ساده صافی دار اغلب برای اندازه‌گیریهای روزمره فلزات قلیایی و قلیایی خاکی کافی‌اند. یک شعله کم دما برای جلوگیری از برانگیختگی اکثر فلزات دیگر به کار گرفته می‌شود. در نتیجه، طیفها ساده‌اند و صافیهای تداخلی را می‌توان برای جداکردن خط نشری مورد نظر به کار برد.

تداخلها

منابع تداخلهایی که در طیف‌سنجی نشر شعله‌ای با آنها برخورد می‌کنیم همان منابعی‌اند که در روشهای جذب اتمی با آنها مواجه می‌شویم (بخش ۲۴ ب- ۳)؛ به هر حال، شدت تداخلها برای دو روش اغلب متفاوت است.

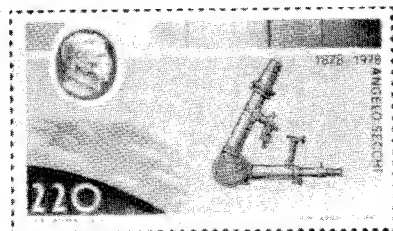
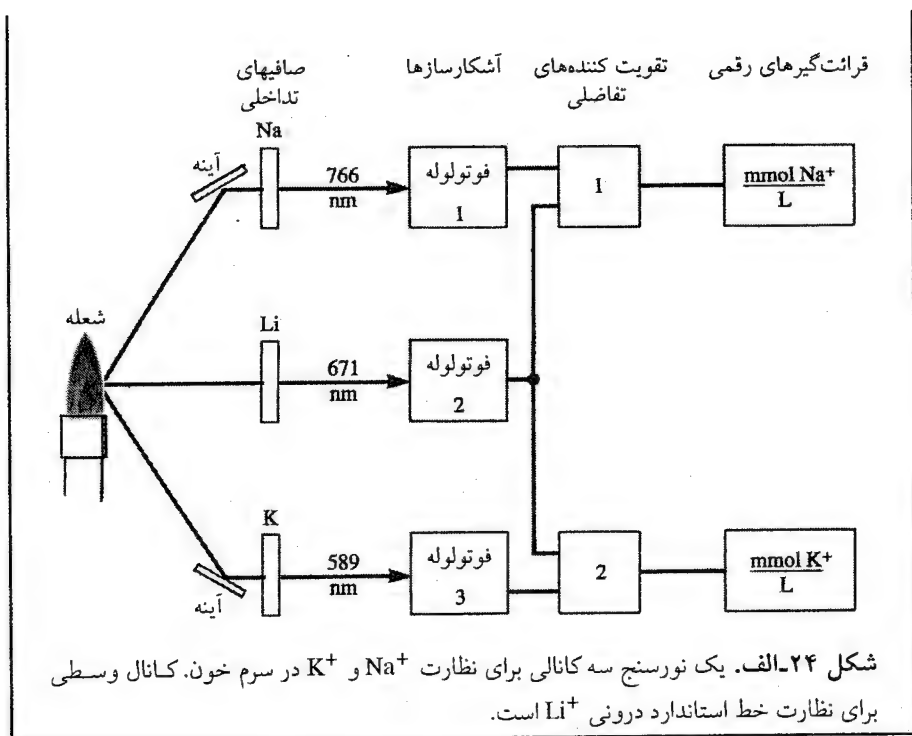


یکی از طیف‌بینهای منشوری اولیه کیرشهوف [۸]

نکته ۲۴-۱

نورسنجهای شعله‌ای خودکار برای تعیین سدیم و پتاسیم در سرم خون چند سازنده دستگاه، نورسنجهای شعله‌ای خودکار به‌ویژه طراحی شده‌ای برای تعیین سدیم و پتاسیم در سرم خون و دیگر نمونه‌های زیست‌شناختی عرضه می‌کنند. شمای یکی از این دستگاهها در شکل ۲۴-الف نشان داده شده است. دستگاه از سه نورسنج جداگانه تشکیل می‌شود: برای هر یک از عناصر سدیم و پتاسیم یک نورسنج و برای لیتیم که به عنوان استاندارد درونی برای تجزیه عمل می‌کند، یک نورسنج. هر نورسنج شامل یک صافی تداخلی است که فقط خط نشری یکی از سه عنصر را عبور می‌دهد. مقدار ثابتی از لیتیم به هر یک از استانداردها و نمونه‌ها اضافه می‌شود تا یک علامت مرجع از ترانسدیوسر لیتیم به دست دهد. سپس بزرگی هر یک از علامتهای حاصل از ترانسدیوسرهای سدیم و پتاسیم به بزرگی علامت مرجع حاصل از آشکارساز لیتیم تقسیم می‌شود. از آنجا که شدتهای نشر خطهای سه عنصر به یک اندازه تحت تأثیر متغیرهایی مانند دمای شعله، سرعت جریان سوخت و تابش زمینه‌ای قرار می‌گیرند، این طرح صحت تجزیه را بهبود می‌بخشد. این فن تنها موقعی کار می‌کند که هیچ لیتیمی بجز لیتیمی که به‌عنوان استاندارد درونی اضافه شده است در نمونه موجود نباشد.

تعدادی از دستگاههای از این نوع قویاً خودگردان‌اند. آنها نمونه‌ها را از یک میزگردان برمی‌دارند، به منظور حذف پروتئینها و ذرات ریز آنها را دیالیز می‌کنند، نمونه‌ها را با استاندارد درونی لیتیم رقیق می‌نمایند و به داخل شعله می‌پاشند. نورسنجها پس از هر چند نمونه، به طور خودکار خود را درجه‌بندی می‌کنند و بیش از ۱۰۰ اندازه‌گیری همزمان برای سدیم و پتاسیم در یک ساعت انجام می‌دهند. چنین وسایلی در آزمایشگاههای کلینیکی بی‌نهایت مفیدند، زیرا با صحت و دقت بسیار عالی، تجزیه نمونه‌های ادرار، پلاسما یا سرم را انجام می‌دهند.



گوستاو رابرت کیرشهوف (۱۸۲۴ تا ۱۸۷۷) فیزیکدان آلمانی بود که به همراه همکار دانشگاهی خود رابرت ویلهلم بونزن شیمیدان (۱۸۱۱ تا ۱۸۹۹) تجزیه طیف‌بینی را کشف کرد. مشعل بونزن برای اتمی‌کردن نمونه‌هایی از عناصر به کار برده شد و از طیف‌بین منشوری کیرشهوف برای تجزیه نور ناشی از نمونه‌های ملتهب استفاده گردید. با استفاده از این فن آنها توانستند چند عنصر جدید را شناسایی و با تجزیه نور خورشید، وجود تعدادی از عناصر را در خورشید اثبات کنند. این کشف بر روی تمبر واتیکان نمایش داده شده است. حاله خورشید، یکی از طیف‌بینهای کیرشهوف و طیف جذبی هیدروژن نیز نشان داده شده است.

فنون تجزیه‌ای

فنون تجزیه‌ای برای طیف‌بینی نشر شعله‌ای مشابه فنون توصیف‌شده برای طیف‌بینی جذب

اتمی است. هم منحنیهای درجه‌بندی و هم روش افزایش استاندارد به کار گرفته می‌شوند. به علاوه، برای جبران متغیرهای شعله می‌توان از استانداردهای درونی استفاده کرد.

۲۴ ج. طیف‌بینی اتمی با اتم‌سازهای گرمابرقی

اتم‌سازهای گرمابرقی که اولین بار در سال ۱۹۷۰ وارد بازار شدند عموماً حساسیت فزون یافته‌ای دارند، زیرا کل نمونه در مدت زمان کوتاهی اتمی می‌شود و متوسط زمان توقف اتمها در مسیر نور یک یا چند ثانیه است.^۱ اتم‌سازهای گرمابرقی در اندازه‌گیریهای جذب اتمی و فلوئورسانی اتمی به کار می‌روند، اما معمولاً برای کارهای نشری مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. با وجود این، استفاده از آنها در طیف‌بینی نشری جفت‌شده القایی برای تبخیر نمونه‌ها شروع شده است.

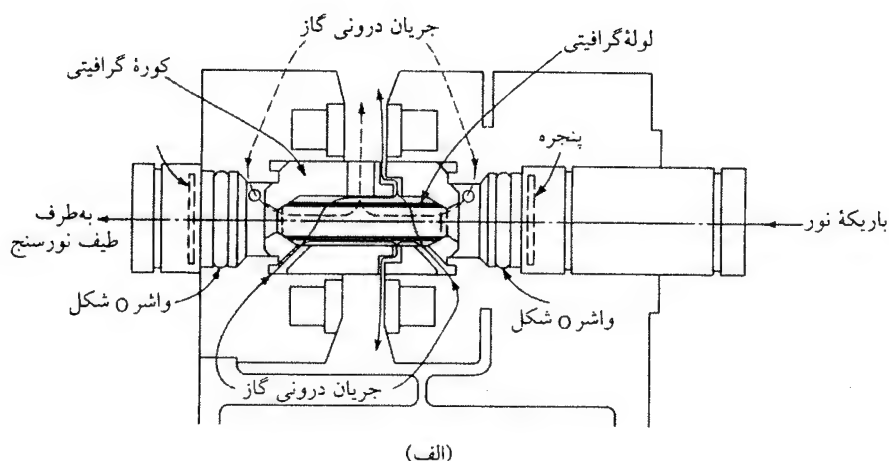
در اتم‌سازهای گرمابرقی ابتدا چند میکرولیتر از نمونه در دمای پایین تبخیر و سپس در دمای قدری بالاتر در یک لوله یا فنجام گرافیتی که به روش الکتریکی گرما داده می‌شود خاکستر می‌گردد. پس از خاکسترشدن جریان به سرعت تا چند صد آمپر افزایش می‌یابد که موجب می‌شود دما به حدود 2000°C تا 3000°C جهش کند؛ نمونه در زمانی معادل چند میلی ثانیه تا چند ثانیه اتمی می‌شود. سپس جذب یا فلوئورسانی ذرات اتمی شده در ناحیه بلاواسطه بالای سطح گرما داده شده ثبت می‌شود.

۲۴ ج-۱. طرح اتم‌سازها

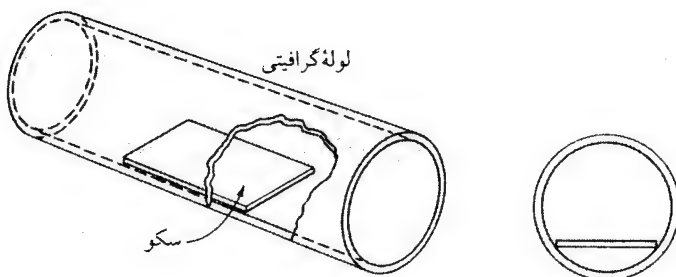
مقطع عرضی یک اتم‌ساز گرمابرقی در شکل ۲۴-۱۳ الف نشان داده شده است. اتمی شدن در یک لوله گرافیتی استوانه‌ای که دو انتهای آن باز است و یک سوراخ مرکزی جهت تزریق نمونه با یک ریز پی پت دارد، انجام می‌شود. طول لوله حدود ۵ cm و قطر داخلی آن قدری کمتر از ۱ cm است. لوله گرافیتی تعویض پذیر به راحتی به درون یک زوج اتصال الکتریکی گرافیتی استوانه‌ای شکل که در دو انتهای لوله قرار گرفته‌اند جفت و جور می‌شود. این اتصالات در یک محفظه خنک شده با آب نگهداری می‌شوند. دو جریان گاز بی اثر مورد استفاده قرار می‌گیرد. جریان بیرونی از ورود هوای بیرون و لذا از سوختن لوله جلوگیری می‌کند. جریان درونی از درون دو انتهای لوله عبور می‌کند و از دریچه مرکزی نمونه خارج می‌شود. این جریان نه تنها از جریان هوا ممانعت می‌کند، بلکه موجب خروج بخارات تولیدشده از ماتریس نمونه طی دو مرحله گرمایش اولیه می‌شود.

در شکل ۲۴-۱۳ ب سکوی به اصطلاح لووف، مانند قسمت نشان داده شده در (الف)، که

۱. برای اطلاعات بیشتر درباره اتم‌سازهای گرمابرقی مراجع ۹، ۱۰، ۱۱ را ببینید.



(الف)



(ب)

شکل ۲۴-۱۳. (الف) نمای مقطع عرضی یک کوره گرافیتی؛ (ب) سکوی لووف و موقعیت آن در کوره گرافیتی [۱۲]

اغلب در کوره‌های گرافیتی به کار می‌رود، نشان داده شده است، سکونیز گرافیتی است و زیر دریچه ورودی نمونه قرار دارد. نمونه به روش معمول روی این سکو تبخیر و خاکستر می‌شود. با وجود این، هنگامی که دمای لوله سریعاً افزایش می‌یابد، اتمی شدن به تعویق می‌افتد، زیرا نمونه دیگر مستقیماً روی دیواره کوره قرار ندارد. در نتیجه، اتمی شدن در محیطی که دمای آن چندان سریع تغییر نمی‌کند، اتفاق می‌افتد. در نتیجه، پیکهای تکرارپذیری به دست می‌آید.

۲۴-۲. علامت خروجی

در طول موجی که جذب تحقق می‌یابد، خروجی آشکارساز پس از گذشت چند ثانیه از افروزش، به یک ماکسیمم افزایش می‌یابد و به محض اینکه محصولات اتم‌سازی به محیط

تکته ۲۴-۲

جیوه و تعیین آن با طیف نورسنجی جذب اتمی بخار سرد

توجه انسان به جیوه موقعی شروع شد که ساکنان در غار ماقبل تاریخ سنگ معدن سینابار (HgS) را کشف کردند و آن را به عنوان رنگدانه قرمز به کار بردند. اولین گزارش ثبت شده برای این عنصر از ارسطو در حدود قرن چهارم پیش از میلاد است که آن را به عنوان «نقره مایع» توصیف کرد. امروزه هزاران کاربرد از جیوه و ترکیبات آن در پزشکی، متالورژی، الکترونیک، کشاورزی و بسیاری از رشته‌های دیگر وجود دارد. از آنجا که جیوه یک فلز مایع در دمای اتاق است، در ساخت اتصالات الکتریکی انعطاف‌پذیر در کاربردهای علمی، صنعتی و خانگی به کار می‌رود. دماسنجها، کلیدهای نور ملایم، و حبابهای نور فلوئورسان چند مثال از کاربردهای الکتریکی آن است. یک خاصیت مفید جیوه فلزی تشکیل ملغمه با دیگر فلزات است که کاربردهای گسترده‌ای دارد. مثلاً سدیم فلزی به صورت ملغمه از برق‌کافت سدیم کلرید مذاب به دست می‌آید. دندان‌پزشکان ملغمه ۵۰٪ را با یک آلیاژ نقره‌ای برای پرکردن دندان به کار می‌برند.

آثار سمی بودن جیوه برای سالهای زیادی شناخته شده است. رفتار عجیب کلاهدوز دیوانه در آلیس در سرزمین عجایب لوئیس کارون نتیجه آثار جیوه و ترکیبات آن در روی مغز کلاهدوز بود. جیوه جذب شده از طریق پوست و ششها سلولهای مغز را نابود می‌کند و بازسازی نمی‌شوند. کلاهدوزان در قرن نوزدهم ترکیبات جیوه را در فرایند ساخت کلاههای خزی از خز به کار می‌بردند. این کارکنان و کارکنان در صنایع دیگر از علائم مربوط به آثار جیوه مانند از دست دادن دندانها، لرزش، گرفتگی عضلانی، تغییر شخصیت، افسردگی، بداخلاقی و عصبانیت رنج می‌بردند.

سمیت جیوه با تمایل آن به تشکیل ترکیبات هم‌معدنی و هم‌آلی پیچیده می‌شود. ترکیبات معدنی جیوه نسبتاً در بافتها و سیالات بدن نامحلول‌اند، به طوری که حدود ۱۰ مرتبه سریعتر از ترکیبات آلی از بدن دفع می‌شوند. ترکیبات آلی جیوه، معمولاً به صورت ترکیبات آلکیل مانند متیل جیوه، تا حدی در بافتهای چربی مانند کبد حل می‌شوند. ترکیبات متیل جیوه تا سطح سمیت انباشته و به طور کاملاً آهسته از بدن دفع می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۲۴-ب نشان داده شده است، جیوه در محیط تغلیظ می‌شود. ترکیبات معدنی جیوه به وسیله باکتریهای بی‌هوازی در لجنهای رسوب‌کرده در ته دریاچه‌ها، نه‌رها و آبگیرهای دیگر به ترکیبات آلی تبدیل می‌شوند. آبزیان کوچک این ترکیبات جیوه را مصرف کرده و خود توسط موجودات زنده بزرگتر خورده می‌شوند.

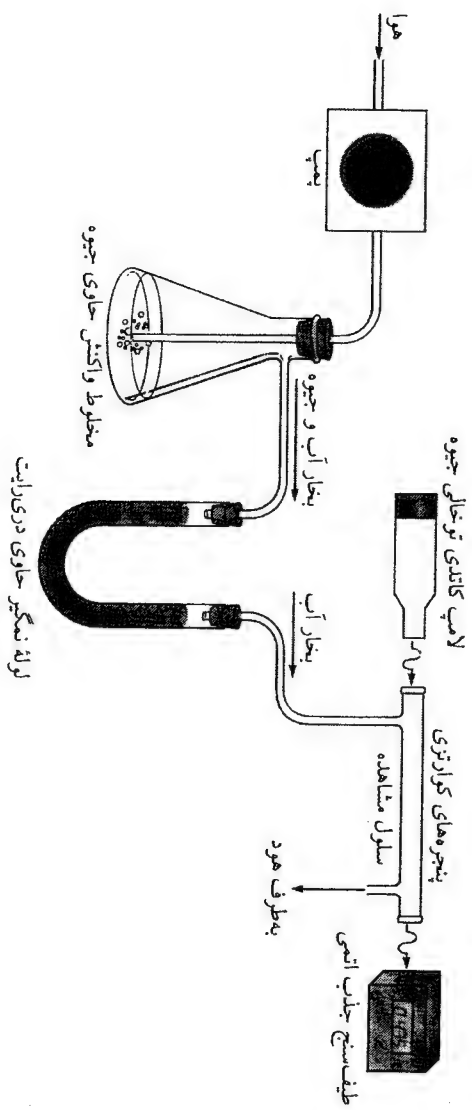


شکل ۲۴-ب. غلظت زیست‌شناختی جیوه در محیط

همان‌طور که جیوه در زنجیره غذایی از میکروبها به میگو، به ماهی و نهایتاً به حیوانات بزرگتری مانند شمشیرماهی انتقال می‌یابد، غلظت جیوه به این ترتیب بیشتر می‌شود. بعضی از موجودات دریایی مانند صدف خوراکی ممکن است جیوه را تا ۱۰۰,۰۰۰ برابر تغلیظ کنند. در قله زنجیره غذایی، غلظت جیوه تا سطح ۲۰ ppm می‌رسد. اداره مواد خوراکی و دارویی حد مجاز متیل جیوه را در ماهی برای انسان ۱۰ ppm تعیین کرده است. در نتیجه، سطح جیوه در بعضی مناطق، صنعت ماهیگیری را با مشکلاتی مواجه می‌کند.

روشهای تجزیه برای اندازه‌گیری جیوه نقش مهمی را در نظارت ایمنی مواد غذایی و منابع آب بازی می‌کنند. یکی از مفیدترین روشها براساس جذب اتمی به وسیله بخار جیوه فلزی در طول موج ۲۵۳٫۷ nm استوار است.

دستگاه به کار رفته برای تعیین جیوه با جذب اتمی در دمای اتاق در شکل ۲۴-ج نشان داده شده است [۱۳].



شکل ۲۴-ج. دستگاه برای تعیین جذب انفرسی بخار سرد جیوه

یک نمونه‌مظنون به جیوه، در یک مخلوط داغ نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید تخریب و جیوه آن به نمکهای جیوه (II) تبدیل می‌شود. جیوه دوظرفیتی با مخلوطی از هیدروکسیل آمین سولفات و قلع (II) سولفات به فلز جیوه کاهیده می‌شود. سپس هوا از داخل محلول به منظور حمل بخار حاصل حاوی جیوه از درون یک لوله‌نمگیر به داخل سلول مشاهده پمپ می‌شود. بخار آب به وسیله دری‌رایت در لوله‌نمگیر جذب می‌شود و تنها بخار جیوه و هوا به درون سلول عبور می‌کند. تکفامساز طیف نورسنج جذب اتمی در یک نوار 254 nm نشان می‌شود، به نحوی که تابش خط 253.7 nm مربوط به لامپ کاتدی توخالی از درون پنجره‌های کوآرتزی سلول مشاهده که در مسیر نوری دستگاه قرار دارند عبور می‌کند. جذب مستقیماً متناسب با غلظت جیوه در سلول است، که در آن نیز به غلظت جیوه در نمونه وابسته است. به منظور درجه‌بندی دستگاه از محلولهای با غلظت معلومی از جیوه به همین نحو استفاده می‌شود.

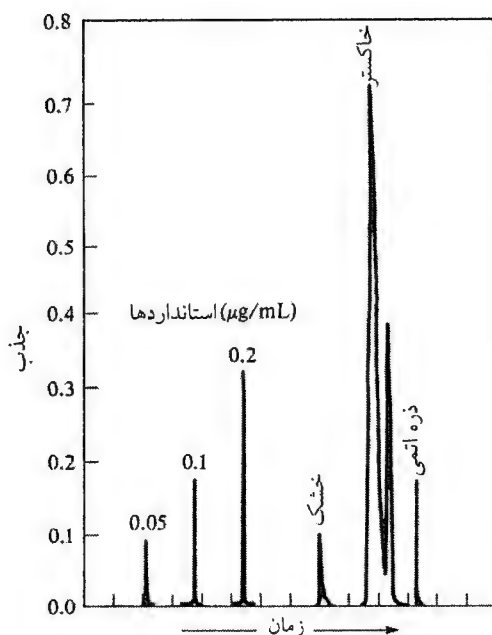
این روش براساس انحلالپذیری کم جیوه در مخلوط و فشار بخار نسبتاً زیاد آن که $10^{-3} \times 2$ تور در 25°C است، استوار است. حد تشخیص روش کمتر از 1 ppb است و برای تعیین جیوه در مواد غذایی، فلزات، کانه‌ها، و در نمونه‌های زیست‌محیطی به کار می‌رود. این روش از مزایای حساسیت، سادگی و کار در دمای اتاق برخوردار است. سیستمهای تجزیه جیوه خودگردان که قادرند ۲۰ تا ۴۰ نمونه را در یک ساعت با حدود آشکارسازی 2 ppb مورد عمل قرار دهند در حال حاضر به طور تجاری در دسترس اند.

اطراف وارد شوند، با یک نزول سریع به صفر باز می‌گردد. تغییر به حدی سریع است (اغلب $< 1\text{ s}$) که به یک سیستم گیرنده اطلاعات پرسرعت نیاز دارد. تجزیه کمی معمولاً مبتنی بر ارتفاع پیک است، اگرچه سطح پیک نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

علامتهای خروجی نوعی حاصل از یک طیف نورسنج جذب اتمی مجهز به یک اتم‌ساز میله کربنی در شکل ۲۴-۱۴ نشان داده شده است. سری پیکها در سمت راست، جذب در طول موج یک نوار سرب به صورت تابعی از زمان هنگامی که یک نمونه $2\mu\text{L}$ از آب پرتقال کنسرو شده اتمی می‌شود، نشان می‌دهد. طی مراحل هم خشک کردن و هم خاکستری کردن، احتمالاً به علت محصولات ذره‌ای آفروزش، پیکهایی تولید می‌شود. سه نوار سمت چپ مربوط به استانداردهای سرب به کار رفته برای درجه‌بندی است. پیک نمونه در متناهی‌علیه سمت راست، غلظت سرب موجود در آب میوه را $1\mu\text{g/mL}$ نشان می‌دهد.

کاربرد اتم‌سازهای گرمابرقی

اتم‌سازهای گرمابرقی برای حجمهای کم نمونه از مزیت حساسیت زیاد غیرمعمول برخوردارند،



شکل ۲۴-۱۴. خروجی حاصل از یک طیف نورسنج مجهز به یک اتم‌ساز گرمابرقی، زمان برای خشک کردن و خاکستری کردن به ترتیب ۶۰s و ۲۰s است.

نوعاً، حجمهای نمونه بین ۵ و ۱۰ μL کافی است؛ تحت این شرایط حدود آشکارسازی مطلق نوعاً در گستره 10^{-10} تا 10^{-14} g آنالیت قرار دارد.

دقت نسبی روشهای گرمابرقی عموماً در گستره ۵٪ تا ۱۰٪ است؛ در حالی که دقت نسبی برای اتم‌سازهای شعله‌ای یا پلاسمایی ۱٪ یا کمی بیشتر است. علاوه بر این، روشهای کوره‌ای کنند و نوعاً برای هر عنصر به چند دقیقه نیاز دارند. عیب دیگر این است که آثار تداخلهای شیمیایی اغلب برای اتم‌سازی گرمابرقی بیش از اتم‌سازی شعله است. عیب نهایی روش این است که گستره تجزیه‌ای آن کوچک و معمولاً کمتر از دو مرتبه بزرگی است. در نتیجه، اتم‌سازهای گرمابرقی معمولاً فقط هنگامی به کار می‌روند که اتم‌سازی شعله‌ای یا پلاسمایی قادر به فراهم کردن حدود آشکارسازی مطلوب نباشند.

۲۴.د. روشهای نشر اتمی مبتنی بر منابع پلاسما

اتم‌سازهای پلاسمایی که در اواسط دهه ۱۹۷۰ به طور تجاری در دسترس قرار گرفتند، در مقایسه با اتم‌سازهای شعله‌ای چند امتیاز دارند [۱۴، ۱۵]. اتم‌سازی پلاسمایی در طیف‌بینی هم نشر گرمایی و هم فلوئورسانسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. منبع پلاسما در روشهای جذب اتمی به عنوان اتم‌ساز کاربرد گسترده‌ای ندارد.

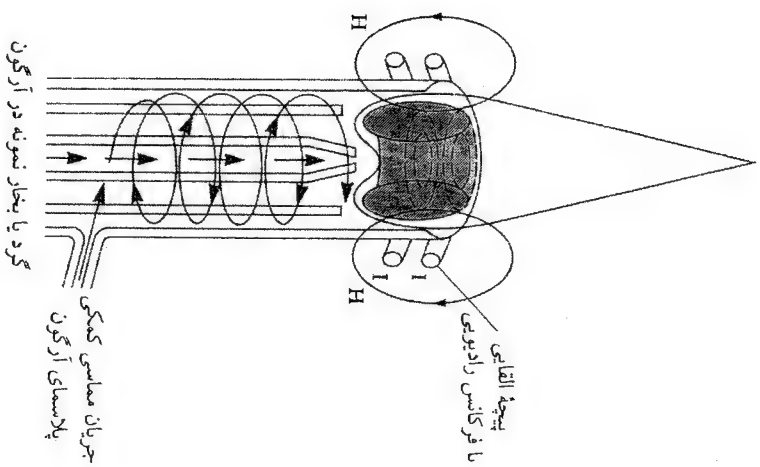
پلاسما، گازی محتوی غلظتهای نسبتاً زیادی از کاتیونها و الکترونهاست.

طبق تعریف، پلاسما یک مخلوط گازی رسانای حاوی غلظت زیادی از کاتیونها و الکترونهاست. در پلاسمای آرگون که برای تجزیهٔ نشری به کار می‌رود، یونهای آرگون و الکترونها، گونه‌های رسانای اصلی‌اند، اگر چه کاتیونهای نمونه نیز در رسانش شرکت دارند. یونهای آرگون به محض اینکه در پلاسما تشکیل شوند، قادرند توان کافی را از یک منبع خارجی جذب کنند تا دما در سطحی حفظ شود که در آن پلاسما متحمل یونش بی‌نهایت بیشتری گردد، و دماهایی به بزرگی 10000°K به وجود آید. سه منبع توان در طیف‌بینی پلاسمای آرگون به کار برده شده است. یکی از آنها یک منبع الکتریکی dc است که می‌تواند جریان چند آمپری را بین الکترودهای غوطه‌ور در پلاسمای آرگون برقرار کند. دومین و سومین منبع، مولدهای با فرکانس رادیویی و با فرکانس ریزموج پرقدرت‌اند که از میان آنها آرگون جریان می‌یابد. به نظر می‌رسد که از بین سه منبع، منبع با فرکانس رادیویی یا پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی (ICP) از نظر حساسیت و عاری بودن از تداخل، از بیشترین برتری برخوردار است و از طرف دیگر، منبع پلاسمای dc (DCP) از مزیت سادگی و قیمت پایین‌تر برخوردار است.

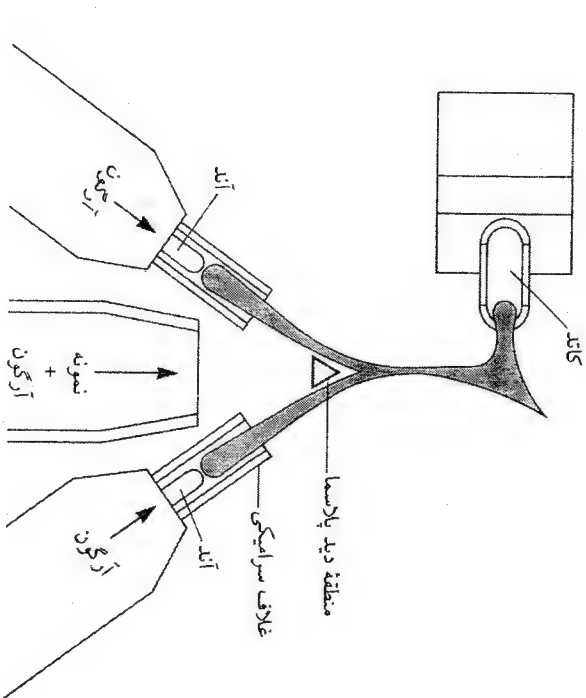
۲۴-۱. منبع پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی

نمودار یک پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی در شکل ۲۴-۱۵ الف نشان داده شده است. این منبع متشکل از سه لوله کوآرتزی متحدالمرکز که از درون آنها آرگون با سرعت جریان بین ۱۱ و 17 L/min عبور می‌کند. قطر بزرگترین لوله حدود 2.5 cm است. اطراف نوک این لوله یک پیچۀ القایی خنک‌شده با آب است که از یک مولد با فرکانس رادیویی نیرو می‌گیرد و قادر است 2 kW انرژی با فرکانس 27 MHz تولید کند. یونش آرگون گذرا به وسیله جرقهٔ حاصل از یک پیچۀ تسلا آغاز می‌شود. سپس یونهای حاصل و الکترونهای مربوط با میدان مغناطیسی افتاخیزان (در شکل ۲۴-۱۵ با H نشان داده شده است) حاصل از پیچۀ القایی I برهم‌کنش می‌کنند. این برهم‌کنش موجب می‌شود که یونها و الکترونهای درون پیچۀ در مسیرهای حلقه‌وار بسته که در شکل مشخص شده است، جریان یابند؛ گرمایش اهمی از مقاومت آنها در برابر این حرکت ناشی می‌شود.

طی دهه ۱۹۸۰، مشعلهای با جریان و توان کم به بازار عرضه شدند. اخیراً، یک سازنده فقط این نوع مشعل را عرضه می‌کند، در حالی که، شرکت‌های دیگر آنها را برحسب درخواست ارائه می‌کنند. نوعاً، این مشعلها به جریان کل آرگون کمتر از 10 L/min و توان با فرکانس رادیویی کمتر از 800 W نیاز دارند.



(الف)



(ب)

شکل ۱۵-۲۴. منابع پلازما: (الف) منبع پلازمای جفت‌شده القایی [۱۶]؛ (ب) افشانه پلازمایی dc سه الکترودی

دمای این پلاسما به حدی زیاد است که به جداسازی گرمایی از استوانه کوارتزی نیاز دارد. همانگونه که در شکل ۲۴-۱۵ الف به وسیله چند پیکان مشخص شده است، این جداسازی به وسیله جریان مماس آرگون در اطراف دیواره‌های لوله انجام می‌شود. جریان مماس دیواره‌های درونی لوله مرکزی را خنک و پلاسما را به طور شعاعی متمرکز می‌کند.

تزریق نمونه

نمونه به وسیله جریان آرگون با سرعتی حدود 1 L/min از طریق لوله کوارتزی مرکزی به پلاسمای داغ در قسمت مسیر لوله‌ها حمل می‌شود. نمونه می‌تواند به صورت غبار، بخار ایجادشده در اثر گرما یا گرد ریز باشد.

شکل ظاهری پلاسما و طیفها

پلاسمای نوعی یک هسته پرشدت، سفید درخشان و غیرشفاف دارد که به یک دنباله شعله مانند ختم می‌شود. هسته که تا چند میلیمتر بالای لوله ادامه می‌یابد، یک طیف پیوسته تولید می‌کند که طیف اتمی آرگون روی آن سوار شده است. این پیوستار ظاهراً هنگامی حاصل می‌شود که یونهای آرگون و یونهای دیگر با الکترونها مجدداً ترکیب شوند. در ناحیه 10 تا 30 nm بالای هسته، پیوستار محو می‌شود و پلاسما از نظر نوری شفاف است. مشاهدات طیفی معمولاً در ارتفاع 15 تا 20 nm بالای پیچه القایی انجام می‌گیرد. در اینجا تابش زمینه‌ای به طور قابل ملاحظه‌ای عاری از خطوط آرگون است و برای اندازه‌گیریهای طیفی مناسب است. بسیاری از حساسترین خطوط آنالیت در این ناحیه از پلاسما از یونهای مانند Ca^+ ، Cd^+ ، Cr^+ و Mn^+ قرار دارند.

اتمی شدن و یونش آنالیت

موقعی که اتمهای نمونه به نقطه مشاهده در پلاسما برسند، زمان توقفی در حدود 2 ms در دماهایی در گستره 6000 تا 8000°K دارند. این زمانها و دماها دو تا سه برابر بزرگتر از زمانها و دماهایی است که با داغترین شعله‌های احتراق (استیلن / نیتروژواکسید) قابل دستیابی است. در نتیجه، اتمی‌شدن کاملتر است و با تداخلهای شیمیایی کمتری سروکار داریم. لذا به طور غیرمنتظره‌ای آثار تداخل یونش کمتر است و یا اصلاً وجود ندارد، احتمالاً به این دلیل که غلظت زیاد الکترونها حاصل از یونش آرگون غلظت کم و بیش ثابتی از الکترون را در پلاسما ابقا می‌کند.

منبع پلاسما مزایای دیگری نیز دارد. اول اینکه یونش در محیطی که از نظر شیمیایی بی‌اثر است رخ می‌دهد که در این صورت باید عمر آنالیت افزایش یابد. علاوه بر این، برعکس منابع شعله‌ای، مقطع عرضی دمای پلاسما نسبتاً یکنواخت است. در نتیجه، منحنیهای درجه‌بندی در محدوده غلظتهای با چند مرتبه بزرگی تمایل به خطی بودن دارند.

۲۴-د-۲. منبع پلاسمای آرگون با جریان مستقیم

افشانه‌های پلاسمای با جریان مستقیم اولین بار در دهه ۱۹۲۰ توصیف شدند و بیش از دو دهه به طور سیستماتیک به عنوان منابع برای طیف‌بینی نشری مورد بررسی قرار گرفتند. به هر حال، طراحی منبعی از این نوع که بتواند اطلاعاتی با تکرارپذیری کافی جهت رقابت با منابع شعله‌ای و پلاسمای جفت‌شده القایی در اختیار قرار دهد، اخیراً صورت گرفته است.

نمودار یک منبع پلاسمای dc تجاری که برای برانگیختگی طیفهای نشری کاملاً مناسب است در شکل ۲۴-۱۵ ب نشان داده شده است. این منبع افشانه پلاسمایی متشکل از سه الکتروود مرتب‌شده در یک پیکربندی Y وارونه است. و هر بازوی Y یک آند گرافیتی و در پایه وارونه آن یک کاتد تنگستنی قرار گرفته است. آرگون از دو بلوک آندی به سمت کاتد جریان می‌یابد. هنگامی که کاتد به طور لحظه‌ای با آندها تماس حاصل کند، افشانه پلاسمایی تشکیل می‌شود. یونش آرگون رخ می‌دهد و جریانی که حاصل می‌شود ($A \approx 14$) یونهای اضافی را که موجب دوام نامعین خود می‌شود تولید می‌کند. دما در هسته قوس الکتریکی احتمالاً $10,000^\circ K$ و در ناحیه مشاهده $5000^\circ K$ است. نمونه به داخل سطح بین دو بازوی Y افشانده می‌شود که در آنجا اتمی و برانگیخته‌شده و طیف آن مشاهده می‌شود.

طیفهای حاصل از افشانه پلاسمایی در مقایسه با طیفهای ناشی از پلاسمای جفت‌شده القایی خطوط کمتری دارند و خطوط تشکیل‌شده در اولی به جای یونها عمدتاً از اتمها ناشی می‌شوند. حساسیتهایی که با استفاده از افشانه پلاسمایی dc قابل دستیابی است در گستره کمتر از یک مرتبه بزرگی تا حدود حساسیتی معادل با آنچه که با پلاسمای جفت‌شده القایی قابل دسترسی است، قرار دارند. تکرارپذیری دو سیستم یکسان است. مقدار آرگون بسیار کمتری برای پلاسمای dc مورد نیاز است و منبع توان کمکی ساده‌تر و ارزانتر است. از طرف دیگر، الکترودهای گرافیتی به فاصله هر چند ساعت باید تعویض شوند، در حالی که پلاسمای جفت‌شده القایی به نگهداری کمتری نیاز دارد یا نیازی ندارد.

۲۴-د-۳. دستگاههای برای طیف‌بینی پلاسمایی

چند سازنده دستگاههایی را برای طیف‌بینی نشر پلاسمایی عرضه می‌کنند. به طور کلی، این دستگاهها از یک طیف نورسنج توری‌دار با کیفیت بالا برای نواحی فرابنفش و مرئی و یک

آشکارساز فوتو تکثیرکننده تشکیل شده‌اند. بسیاری از آنها به نحوی خودگردان‌اند که یک طیف کامل را متوالیاً می‌توان پویش کرد. تعدادی چند لوله فوتو تکثیرکننده قرار گرفته در صفحه کانونی دارند، به نحوی که می‌توان خطوط عناصر مختلف (دو دوجین یا بیشتر) را همزمان نظارت کرد. چنین دستگاهی بسیار گران است.

۲۴-۴. کاربردهای کمی منابع پلاسما

بی‌تردید، منابع جفت‌شده القایی و پلاسمای dc اطلاعات تجزیه‌ای کمی به مراتب بهتری را در مقایسه با سایر منابع نشری در اختیار قرار می‌دهند. علت حصول این نتایج بسیار خوب از پایداری زیاد، نوبه کم، آثار زمینه‌ای کم و عاری از تداخلهای حاصل از منابع تحت شرایط آزمایشی مناسب ناشی می‌شود. عملکرد منبع پلاسمای جفت‌شده القایی را از نظر حدود آشکارسازی تا اندازه‌ای بهتر از عملکرد منبع پلاسمای dc است. مع‌ذالک، دومی برای خریداری و به کارگیری ارزانتر است و برای بسیاری از کاربردها کاملاً مناسب است.

به طور کلی، حدود آشکارسازی منبع پلاسمای جفت‌شده القایی به اندازه دیگر روشهای طیفی اتمی یا بهتر از آنهاست. حساسیت چند روش در جدول ۴-۲۴ مقایسه شده است.

۲۴-۵. سؤالات و مسائل

* ۲۴-۱. تفاوتهای اساسی بین طیف‌بینی نشر اتمی و طیف‌بینی جذب اتمی را شرح دهید.

۲۴-۲. اصطلاحات زیر را تعریف کنید.

*(الف) اتم‌سازی

(ب) پهن‌شدگی فشاری

*(ج) پهن‌شدگی دوپلری

(د) مهپاش با جریان آشفته

*(ه) پلاسما

(و) لامپ کاتدی توخالی

*(ز) بیرون پرانی

(ح) یونشگاه

*(ط) تداخل طیفی

(ی) تداخل شیمیایی

*(ک) بافر تابشی

(ل) عامل رها ساز

* (م) عامل حفاظتی

* ۳-۲۴ چرا نشر اتمی در مقایسه با جذب اتمی به ناپایداری شعله حساستر است؟

* ۴-۲۴ چرا در طیف‌بینی جذب اتمی از مدوله کردن منبع استفاده می‌شود؟

* ۵-۲۴ در یک شعله هیدروژن / اکسیژن، پیک جذبی اتمی برای آهن در حضور غلظت‌های زیاد یون سولفات کاهش می‌یابد.

(الف) علت این رویداد را توضیح دهید.

(ب) سه روش ممکن برای رفع تداخل بالقوه سولفات در تعیین کمی آهن پیشنهاد کنید.

* ۶-۲۴ چرا خطوط طیفی حاصل از یک لامپ کاتدی توخالی در مقایسه با خطوط نشری اتمها در شعله باریک‌ترند؟

* ۷-۲۴ در گستره غلظتی ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ ppm از U، یک رابطه خطی بین جذب در ۳۵۱٫۵ nm و غلظت وجود دارد. در غلظت‌های کمتر، این رابطه غیرخطی می‌شود مگر زمانی که غلظتی در حدود ۲۰۰۰ ppm از نمک یک فلز قلیایی وارد محلول شود. علت را توضیح دهید.

* ۸-۲۴ هدف استفاده از استاندارد درونی در روش‌های نشر شعله‌ای چیست؟

* ۹-۲۴ به یک نمونه ۵۰۰ میلی‌لیتری خون جهت رسوب دادن پروتئین‌های آن، تری‌کلرواستیک اسید اضافه شد. پس از سانتریفوژ کردن، pH محلول به ۳ رسانده و با دو حجم ۵۰۰ mL از متیل‌ایزوبوتیل‌کتون محتوی عامل آلی کمپلکس‌دهنده با سرب، APCD، استخراج شد. محصول استخراج مستقیماً به درون شعله هوا / استیلن افشانه شد و جذب ۵۰۲ در ۲۸۳٫۳ nm به دست آمد. حجم‌های پنج میلی‌لیتری از محلول‌های استاندارد محتوی ۴۰۰ و ۶۰۰ ppm سرب به همان روش مورد عمل قرار گرفتند و جذب‌های ۳۹۶ و ۵۹۹ به دست دادند. با فرض اینکه از قانون بیر پیروی می‌شود، قسمت در میلیون سرب را در نمونه محاسبه کنید.

* ۱۰-۲۴ سدیم موجود در یک سری از نمونه‌های سیمان با طیف‌بینی نشر شعله‌ای اندازه‌گیری شد. نورسنج شعله‌ای با استفاده از محلول‌های استاندارد محتوی ۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ $\mu\text{g Na}_2\text{O}$ در میلی‌لیتر درجه‌بندی شد. اعداد قرائت‌شده روی دستگاه برای این محلول‌ها ۳، ۲۱، ۴۰۹، ۵۷۱ و ۷۷۳ بود.

(الف) با نمودار داده‌ها را رسم کنید.

(ب) خط توان‌های دوم را برای داده‌ها به دست آورید.

(ج) انحراف استاندارد برای شیب و عرض از مبدأ خط قسمت (ب) را محاسبه کنید.

(د) داده‌های زیر برای نمونه‌های تکراری 1.00 g سیمان که در HCl حل و پس از خنثی‌سازی تا حجم 100.0 mL رقیق شدند، به دست آمد.

قرائت نشر				
شاهد	نمونه A	نمونه B	نمونه C	
تکراری ۱	۲۸۶	۴۰۷	۷۳۱	
تکراری ۲	۲۸۲	۴۱۲	۲۷۱	
تکراری ۳	۲۸۹	۴۰۲	بیرون ریخته شد	

Na_2O % در هر نمونه را حساب کنید. انحراف استاندارد مطلق و نسبی برای میانگین هر اندازه‌گیری چقدر است؟

*۱۱-۲۴. کروم موجود در یک نمونه آبی به این طریق اندازه‌گیری شد که 10.0 mL از نمونه مجهول با پی‌پت به داخل هر یک از پنج بالن حجم‌سنجی 50.0 mL منتقل شد. حجمهای مختلفی از یک محلول استاندارد Cr 12.2 ppm به بالنها اضافه شد و سپس محلولها به حجم‌رسانده شدند.

جذب	استاندارد، mL	مجهول، mL
۰.۲۰۱	۰.۰	۱۰.۰
۰.۲۹۲	۱۰.۰	۱۰.۰
۰.۳۷۸	۲۰.۰	۱۰.۰
۰.۴۶۷	۳۰.۰	۱۰.۰
۰.۵۵۴	۴۰.۰	۱۰.۰

(الف) نمودار جذب را به صورت تابعی از حجم استاندارد، V_s ، را رسم کنید.

(ب) رابطه‌ای به دست آورید که جذب را به غلظتهای استاندارد و مجهول (c_x و c_s) و حجمهای استانداردها و مجهول (V_x و V_s) و همچنین حجمی که محلولها به آن رقیق شده‌اند (V_T) ارتباط دهد.

(ج) رابطه‌هایی برای شیب و عرض از مبدأ خط راست در (الف) برحسب متغیرهای فهرست‌شده در (ب) به دست آورید.

(د) نشان دهید که غلظت آنالیت با رابطه $c_x = bc_s/mV_x$ داده می‌شود، که m و b

- شیب و عرض از مبدأ خط راست در (الف) هستند.
- (ه) مقادیر m و b را با روش کمترین توانهای دوم به دست آورید.
- (و) انحراف استاندارد را برای شیب و عرض از مبدأ در (ه) محاسبه کنید.
- (ز) با استفاده از رابطه داده‌شده در (د)، ppm Cr را حساب کنید.

مراجع

1. C. Th. J. Alkemade *et al.*, *Metal Vapors in Flames*. Elmsford, NY: Pergamon Press, 1982.
2. B. Magyar, *Guide-lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis*. New York: Elsevier, 1982.
3. J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Chapters 7-11. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.
4. E. E. Pickett and S. R. Koirtyohann, *Anal. chem.*, **1969**, *41* (14), 42A. Copyright 1969 American Chemical Society.
5. R. Hermann and C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry*, 2nd ed., p. 484. New York: Interscience, 1963.
6. V. A. Fassel and R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 1111A. Copyright 1974 American Chemical Society.
7. C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*, pp. 65-83. London: The Chemical Society, 1977.
8. G. R. Kirchhoff. *Abhandl Berlin Akad.*, **1862**, 227.
9. S. R. Koirtyohann and M. L. Kaiser, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1515A.
10. C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy*. London: The Chemical Society, 1978.
11. A. Varma, *CRC Handbook of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.
12. W. Slavin, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 689A. Copyright 1982 American Chemical Society.
13. W. R. Hatch and W. L. Ott, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*(14), 2085.
14. R. D. Sacks, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., P. J. Elving. E. J.

Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7. pp. 516-526.

New York: Wiley, 1981.

15. J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Chapter 8.

Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

16. V. A. Fassel, *Science*, 1978, 202, 185. Copyright 1978 by the American Association for the Advancement of Science.

جداسازیهای تجزیه‌ای با استخراج و تبادل یونی

هرگاه در یک تجزیه شیمیایی، گونه‌ای در ماتریس نمونه علامتی تمایزناپذیر از علامت آنالیت تولید کند یا علامت آنالیت را تضعیف نماید، تداخل ایجاد می‌شود. هیچ یک از علامتهای تجزیه‌ای آن‌قدر ویژه نیست که عاری از تداخل باشد. در نتیجه، اغلب روشهای تجزیه‌ای به یک یا چند مرحله مقدماتی برای حذف آثار تداخلها نیاز دارند.

ماتریس نمونه محیط حاوی آنالیت مورد نظر است.

تداخل‌کننده یک گونه شیمیایی است که با تقویت یا تضعیف علامت تجزیه‌ای به یک خطای سیستماتیک در تجزیه منجر می‌شود.

عامل پوشاننده، واکنشگری است که به طریقه شیمیایی به یک تداخل‌کننده پیوند می‌یابد و آن را از ایجاد خطا در یک تجزیه باز می‌دارد.

دو روش کلی برای برخورد با تداخلها وجود دارد. روش اول شامل استفاده از یک عامل پوشاننده به منظور بی‌حرکت‌ساختن یا پیوند شیمیایی تداخل‌کننده در شکلی است که دیگر باعث افزایش یا کاهش علامت آنالیت نشود [۱]. به طور واضح عامل پوشاننده نباید تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر رفتار آنالیت داشته باشد. یک مثال از پوشاندگی، استفاده از یون فلوئورید برای جلوگیری از تداخل آهن (III) در اندازه‌گیری مس (II) به روش یدسنجی است. در این تجزیه، مقدار اضافی یون یدید به محلول آنالیت اضافه می‌شود تا با یونهای مس (II) واکنش کرده و مقدار استوکیومتری از ید را تولید کند. سپس ید آزادشده با محلول استاندارد سدیم تیوسولفات

تیترومی شود. در این اندازه‌گیری، آهن (III) نیز به دلیل اینکه یون یدید تا اندازه‌ای اکسید می‌کند، تداخل می‌نماید. این تداخل با وارد کردن مقدار اضافی یون فلوئورید برطرف می‌شود. در اینجا، پوشاندگی از تمایل زیاد یونهای فلوئورید به تشکیل کمپلکس با آهن (III) و نه با مس (II) حاصل می‌شود. نتیجه این عمل کاهش پتانسیل الکترودی سیستم آهن (III) تا جایی است که تنها یونهای مس (II) نمونه، یونهای یدید را به ید اکسید می‌کنند. مثال دیگری از پوشاندگی را در بخش ۱۴ ب-۸ مورد توجه قرار دادیم که در آن یون سیانید برای پوشاندن یونهای فلزات سنگین و جلوگیری از تداخل آنها در تیتراسیون یونهای منیزیم و کلسیم با EDTA به کار رفت. روش دوم برای برطرف کردن اثر یک تداخل‌کننده شامل جداسازی آنالیت و تداخل‌کننده به صورت فازهای مجزا است. روش کلاسیک برای انجام این نوع جداسازی براساس رسوب دادن گزینشی آنالیت با یک واکنشگر شیمیایی مناسب مانند هیدروژن سولفید (بخش ۷ ج) یا هریک از چند عامل رسوب‌دهنده آلی است (بخش ۶ د-۲). روش دیگر خارج کردن آنالیت به صورت یک فاز مجزا شامل برقکافت در پتانسیل الکتروکترول شده است که در بخش ۱۹ ج-۲ شرح داده شد. سومین روش جداسازی مبتنی بر تبدیل آنالیت به فاز گازی است که سپس می‌توان آن را با تقطیر جدا کرد.

گونه‌های شیمیایی معمولاً با تبدیل به فازهای مختلفی که سپس می‌توانند به طریق مکانیکی منزوی گردند، جداسازی می‌شوند.

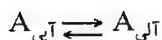
در این فصل دو روش دیگر جدا کردن یک آنالیت از تداخلها را بررسی می‌کنیم: استخراج و تبادل یونی. انواع مختلف جداسازیهای کروماتوگرافی را در فصلهای ۲۶ و ۲۷ بررسی می‌کنیم، این روشها نیز براساس توزیع آنالیت و تداخل‌کننده بین دو فاز استوارند.

۲۵ الف. جداسازی با استخراج

میزانی که حل‌شده‌های معدنی و آلی خود را بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر توزیع می‌کنند بسیار متفاوت است و این تفاوتها برای چند دهه به منظور انجام جداسازی گونه‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. در این بخش به بررسی کاربردهای فرایند توزیع برای جداسازیهای تجزیه‌ای می‌پردازیم.

۲۵ الف-۱. نظریه

توزیع یک حل‌شده بین دو فاز امتزاج‌ناپذیر یک پدیده تعادلی است که از قانون توزیع پیروی می‌کند. اگر اجازه دهیم گونه حل‌شده A خود را بین آب و یک فاز آلی توزیع کند، تعادل حاصل را می‌توان به صورت زیر نوشت



که زیرنویسها به ترتیب به فازهای آبی و آلی اشاره دارند. به طور ایده‌آل، نسبت فعالیتها برای ماده A در دو فاز، ثابت و مستقل از مقدار کل A است؛ یعنی در هر دمایی،

$$K = \frac{(a_A)_{آلی}}{(a_A)_{آبی}} \cong \frac{[A_{آلی}]}{[A_{آبی}]} \quad (۱-۲۵)$$

که $(a_A)_{آبی}$ و $(a_A)_{آلی}$ فعالیتهای ماده A در هر یک از فازها و عبارتهای داخل کروشه غلظتهای مولار A هستند. ثابت تعادل K ضریب تقسیم یا ضریب توزیع نامیده می‌شود. مانند بسیاری از تعادلات دیگر، غلظتهای مولار را بدون هر گونه خطای جدی اغلب می‌توان جایگزین فعالیتها کرد. معمولاً، مقدار عددی K تقریبی از نسبت حلالیت A در هر حلال است.^۱

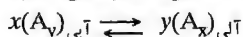
ضرایب تقسیم به این دلیل مفیدند که محاسبه غلظت آنالیت باقیمانده در یک محلول را پس از تعداد معینی استخراج ممکن می‌سازند. آنها همچنین راهنمایی برای مؤثرترین طریق جهت جداسازی استخراجی در اختیار می‌گذارند. بنابراین، به آسانی مشاهده می‌شود (نکته ۱-۲۵ را ببینید) که برای سیستم ساده تشریح شده با معادله ۱-۲۵، غلظت A باقیمانده در یک محلول آبی پس از n بار استخراج با یک حلال آلی با معادله زیر داده می‌شود.

$$[A_{آبی}]_n = \left(\frac{V_{آلی}}{V_{آلی} K + V_{آبی}} \right)^n [A_{آبی}]. \quad (۲-۲۵)$$

برای استخراج یک نمونه همیشه بهتر است از چند حجم کوچک حلال به جای استخراج با یک حجم بزرگ حلال استفاده شود.

که در آن $[A_{آبی}]_n$ غلظت A باقیمانده در محلول آبی پس از استخراج mL $V_{آلی}$ از محلول محتوی یک غلظت اولیه $[A_{آبی}]$ با n قسمت از حلال آلی، هر یک با حجم mL $V_{آبی}$ است. چگونگی استفاده از این معادله برای تصمیم‌گیری در مورد مؤثرترین طریق جهت انجام یک استخراج مثال ۱-۲۵ نشان داده شده است.

۱. اگر حل شده در دو حلال با حالت‌های متفاوتی از انبوهگی وجود داشته باشد، تعادل چنین می‌شود



و بنابراین ضریب توزیع به قرار زیر است

$$K = \frac{[(A_x)_{آلی}]^y}{[(A_y)_{آبی}]^x}$$

مثال ۱-۲۵

ضریب توزیع ید بین یک حلال آلی و H_2O ، ۸۵ است. غلظت I_2 باقیمانده در لایه آبی را پس از استخراج ۵۰۰ mL از ۵۰۰ M $I_2 \times 10^{-3}$ با مقادیر زیر از حلال آلی محاسبه کنید: ۵۰۰ mL؛ (ب) دو قسمت ۲۵۰ mL؛ (ج) پنج قسمت ۱۰۰ mL. جایگزینی در معادله ۲-۲۵ می‌دهد

$$[I_{2,آبی}] = \left(\frac{500}{500 \times 85 + 500} \right)^1 \times 1000 \times 10^{-3} = 1.16 \times 10^{-5} \quad (\text{الف})$$

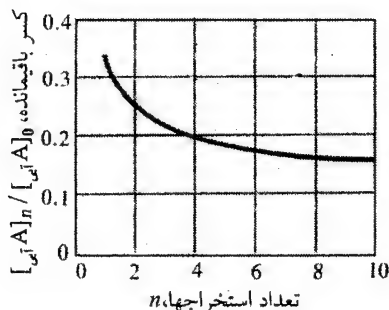
$$[I_{2,آبی}] = \left(\frac{500}{250 \times 85 + 500} \right)^2 \times 1000 \times 10^{-3} = 5.28 \times 10^{-7} \quad (\text{ب})$$

$$[I_{2,آبی}] = \left(\frac{500}{100 \times 85 + 500} \right)^5 \times 1000 \times 10^{-3} = 5.29 \times 10^{-10} \quad (\text{ج})$$

در شکل ۱-۲۵ نشان داده است که با تقسیم حجم کل حلال به قسمت‌های کوچک و کوچکتر، بهبود کارایی استخراج‌های چندباره سریع‌اً تنزل می‌کند. همان‌طور که می‌بینیم، با تقسیم حلال استخراج‌کننده به بیش از پنج یا شش قسمت، بهبود کمی در کارایی حاصل می‌شود.

۲۵ الف - ۲. کاربردها

در جداسازی گونه‌های معدنی غالباً استخراج در مقایسه با یک روش رسوبی بیشتر جالب توجه است. فرایندهای تعادل و جداسازی فازها در یک قیف جداکننده در مقایسه با رسوبگیری معمولی، صاف‌کردن و شستشو کمتر خسته‌کننده و وقت‌گیر است. به علاوه، مشکلات مربوط به هم‌رسوبی نیز برطرف می‌شود. در نهایت، برخلاف فرایند رسوبگیری، به طور ایده‌آل روش استخراج برای جداسازی مقادیر ناچیز آنالیت‌ها مفید است.

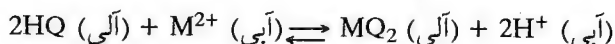


شکل ۱-۲۵. نمودار مربوط به معادله ۴-۲۵ با $K = 100$ و $V_{آبی} = 100$ mL. حجم کل حلال آلی نیز ۱۰۰ mL است؛ بنابراین $V_{آبی} = 100/n$.

جداسازیهای استخراجی یونهای فلزی به صورت کی لیت

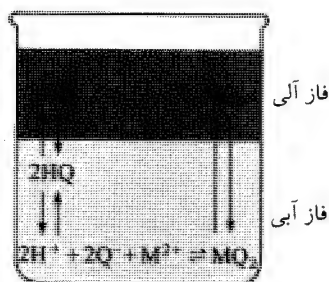
بسیاری از عوامل کی لیت ساز آلی اسیدهای ضعیفی‌اند که با یونهای فلزی واکنش می‌دهند تا کمپلکسهایی بدون بار که در حلالهای آلی مانند اترها، هیدروکربنها، کتونها و گونه‌های کلردار (شامل کلروفرم و کربن و تتراکلرید) بسیار انحلالپذیرند، تولید کنند.^۱ از طرف دیگر، بیشتر کی لیت‌های فلزی تقریباً در آب حل نمی‌شوند. به طور مشابه، عوامل کی لیت ساز خود اغلب در حلالهای آلی کاملاً حل می‌شوند اما در آب انحلالپذیری کمی دارند.

تعادلی را که هنگام استخراج یک محلول آبی از یک کاتیون دو والانسی مانند روی (II) با یک محلول آلی محتوی مقدار اضافی از ۸- هیدروکسی کینولین برقرار می‌شود در شکل ۲-۲۵ نشان داده شده است برای اطلاع از ساختار و واکنشهای این عامل کی لیت ساز بخش ۶-د-۳ را ببینید). چهار تعادل نشان داده شده است. تعادل اول شامل توزیع ۸- هیدروکسی کینولین، HQ، بین لایه آبی و آلی است. تعادل دوم شامل تفکیک اسید HQ به یونهای H^+ و Q^- در لایه آبی است. تعادل سوم شامل واکنش تشکیل کمپلکس برای تولید MQ_2 است. تعادل چهارم شامل توزیع کی لیت بین دو حلال است (اما برای تعادل چهارم، MQ_2 در محلول آبی به صورت رسوب خارج می‌شود). تعادل کلی مجموع این چهار واکنش است یا



ثابت تعادل برای این واکنش

$$K' = \frac{[MQ_2 (\text{آلی})] [H^+ (\text{آبی})]^2}{[HQ (\text{آلی})]^2 [M^{2+} (\text{آبی})]}$$



شکل ۲-۲۵. تعادل در استخراج کاتیون آبی M^{2+} به داخل یک حلال آلی امتزاج‌ناپذیر محتوی ۸- هیدروکسی کینولین

۱. استفاده از حلالهای کلردار به دلیل تأثیر آنها بر روی سلامتی و نقش احتمالی آنها در تخریب لایه اوزون رو به کاهش است.

نکته ۱-۲۵

اثبات معادله ۲-۲۵

سیستم ساده‌ای را که با معادله ۱-۲۵ توصیف می‌شود در نظر بگیرید. فرض کنید x_0 mmol از ماده حل شده A در $V_{\text{آ}}$ mL محلول آبی با $V_{\text{آ}}$ mL از یک حلال آلی امتزاج‌ناپذیر با آب استخراج می‌شود. در حالت تعادل x_1 mmol از A در لایه آبی باقی خواهد ماند و $(x_0 - x_1)$ mmol از آن به لایه آلی منتقل خواهد شد. پس غلظت A در دو لایه خواهد بود

$$[A_{\text{آ}}] = \frac{x_1}{V_{\text{آ}}}$$

$$[A_{\text{آ}}] = \frac{(x_0 - x_1)}{V_{\text{آ}}}$$

جایگزینی این مقادیر در معادله ۱-۲۵ و نوآرایی می‌دهد

$$x_1 = \left(\frac{V_{\text{آ}}}{V_{\text{آ}} K + V_{\text{آ}}} \right) x_0$$

به همین نحو، تعداد میلی مولهای، x_2 ، باقیمانده پس از دومین استخراج با همان حجم حلال، خواهد بود

$$x_2 = \left(\frac{V_{\text{آ}}}{V_{\text{آ}} K + V_{\text{آ}}} \right) x_1$$

جایگزینی معادله قبلی در این رابطه، می‌دهد

$$x_2 = \left(\frac{V_{\text{آ}}}{V_{\text{آ}} K + V_{\text{آ}}} \right)^2 x_0$$

براساس همین بحث، تعداد میلی مولهای، x_n ، که پس از n با استخراج باقی می‌ماند، با معادله زیر به دست خواهد آمد

$$x_n = \left(\frac{V_{\text{آ}}}{V_{\text{آ}} K + V_{\text{آ}}} \right)^n x_0$$

در نهایت، این معادله را می‌توان برحسب غلظت‌های اولیه و پایانی x در لایه آبی

جایگزینی روابط زیر نوشت

$$x_n = [A_{\text{بی}}]_n V_{\text{بی}} \quad \text{و} \quad x_0 = [A_{\text{بی}}]_0 V_{\text{بی}}$$

بنابراین،

$$[A_{\text{بی}}]_n = \left(\frac{V_{\text{بی}}}{V_{\text{بی}} K + V_{\text{بی}}} \right)^n [A_{\text{بی}}]_0$$

که معادله ۲۵-۲ است.

معمولاً، HQ در لایه آلی نسبت به M^{2+} در فاز آبی به مقدار اضافی زیادی موجود است، به طوری که $[HQ]$ (آلی) طی استخراج اساساً ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، عبارت ثابت تعادل را می‌توان به صورت زیر ساده کرد

$$K' [HQ (\text{آلی})]^2 = K = \frac{[MQ_2 (\text{آلی})] [H^+ (\text{آبی})]^2}{[M^{2+} (\text{آبی})]}$$

یا

$$\frac{[MQ_2 (\text{آلی})]}{[M^{2+} (\text{آبی})]} = \frac{K}{[H^+ (\text{آبی})]^2}$$

بنابراین می‌بینیم که نسبت غلظت گونه فلزی در دو لایه با عکس مجذور غلظت یون هیدروژن در لایه آبی متناسب است. ثابتهای تعادل K از یک یون فلزی به یون فلزی دیگری تغییر زیادی می‌کنند و این تفاوتها امکان استخراج گزینشی یک کاتیون از دیگری را از راه بافری کردن محلول آبی در سطحی که یک کاتیون تقریباً به طور کامل استخراج شود و دومی به مقدار زیاد در فاز آبی باقی بماند فراهم می‌کند. چند جداسازی مفید با ۸-هیدروکسی کینولین انجام گرفته است. به علاوه، عوامل کی‌لیت‌ساز بسیاری که رفتار مشابهی دارند در مراجع توصیف شده‌اند [۲]. در نتیجه، استخراجهای همراه با کنترل pH روش توانمندی را برای جداسازی یونهای فلزی فراهم می‌کنند.

استخراج کلریدها و نیتراهای فلزی

تعدادی از گونه‌های معدنی را می‌توان با حلالهای مناسب استخراج کرد. مثلاً، استخراج تک محلول هیدروکلریک اسید ۶M با اتر، به انتقال بیش از ۵۰٪ از چند یون به محیط آلی منجر می‌شود؛ این یونها عبارت‌اند از آهن (III)، آنتیموان (V)، تیتانیم (III)، طلا (III)، مولیبدن (VI) و قلع (IV). یونهای دیگر مانند آلومینیم (III) و کاتیونهای دووالانسی کبالت، سرب، منگنز و نیکل استخراج نمی‌شوند.

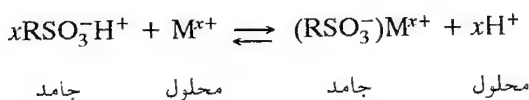
اورانیم (VI) را می‌توان به وسیله استخراج با اتر از محلولی که نسبت به نیتریک اسید ۱/۵ مولار است و با آمونیوم نیترات سیر شده است از عناصری مانند سرب و توریم جدا کرد. بیسموت و آهن (III) نیز تا اندازه‌ای از این محیط استخراج می‌شوند.

۲۵ ب. جداسازی با تبادل یونی

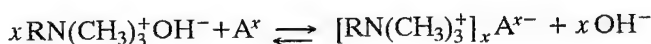
تبادل یونی فرایندی است که به وسیله آن یونهای نگه‌داشته شده بر روی یک جامد متخلخل و اساساً نامحلول با یونهای محلولی که با جامد تماس حاصل می‌کنند، مبادله می‌شوند. خواص تبادل یونی خاکها و زئولیتها بیش از یک قرن است که شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفته است. رزینهای مصنوعی تبادل یونی اولین بار در سال ۱۹۳۵ تولید شدند و از آن زمان تاکنون در نرم‌کردن آب، یون‌زدایی آب، تصفیه محلولها و جداسازی یونها مورد استفاده وسیعی قرار گرفته‌اند.

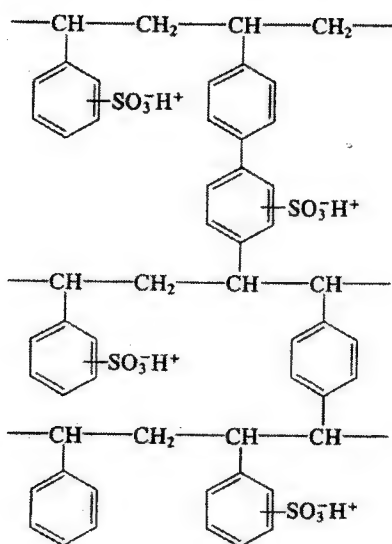
۲۵ ب-۱. رزینهای تبادل یونی

رزینهای تبادل یونی مصنوعی، بسپارهای با وزن مولکولی زیادند که به ازای هر مولکول تعداد زیادی گروههای عاملی یونی وجود دارد. رزینهای تبادل کاتیونی شامل گروههای اسیدی‌اند، در حالی که رزینهای تبادل آنیونی گروههای بازی دارند. تبادلگرهای از نوع اسیدهای قوی، گروههای سولفونیک اسید ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) متصل به ماتریس بسپاری دارند (شکل ۲۵-۳ را ببینید) و در مقایسه با تبادلگرهای از نوع اسید ضعیف که اثر خود را مدیون گروههای کربوکسیلیک اسید ($-\text{COOH}$) هستند، کاربرد گسترده‌تری دارند. به طور مشابه، تبادلگرهای آنیونی از نوع باز قوی شامل گروههای آمین نوع چهارم $[\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-]$ اند، درحالی که تبادلگرهای از نوع باز ضعیف، شامل آمینهای نوع دوم یا سوم‌اند. تبادلگرهای کاتیونی با تعادل زیر نشان داده می‌شوند



که M^{x+} نماینده یک کاتیون و R نماینده آن قسمت از یک مولکول رزین حاوی یک گروه سولفونیک اسید است. تعادل مشابه شامل یک تبادلگر آنیونی باز قوی و یک آنیون A^{x-} چنین است





شکل ۲۵-۳. ساختار یک رزین تبادل یونی پلی‌استرینی با اتصالات عرضی. رزینهای مشابهی که به جای گروه $-\text{SO}_3\text{H}^+$ آنها گروههای $-\text{COO}^-\text{H}^+$ ، $-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$ و $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ جایگزین شده‌اند، نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۲۵ ب- ۲. تعادلهای تبادل یونی

تعادلهای تبادل یونی را می‌توان با قانون اثر جرم مورد عمل قرار دارد. مثلاً، موقعی که یک محلول رقیق محتوی یونهای کلسیم از درون یک ستون پرشده با رزین سولفونیک اسید عبور می‌کند، تعادل زیر برقرار می‌شود:

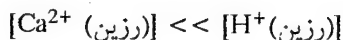


که برای ثابت تعادل K با رابطه زیر داده می‌شود

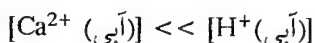
$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+} (\text{رزین})] [\text{H}^+ (\text{آبی})]^2}{[\text{Ca}^{2+} (\text{آبی})] [\text{H}^+ (\text{رزین})]^2} \quad (۳-۲۵)$$

مطابق معمول، عبارتهای داخل کروشه غلظتهای مولار (یا دقیقتر، فعالیتهای) گونه‌ها در دو فازند. توجه داشته باشید که $[\text{Ca}^{2+} (\text{رزین})]$ و $[\text{H}^+ (\text{رزین})]$ غلظتهای مولار دو یون در فاز جامدند. اما برخلاف اغلب جامدات، هنگامی که تمام مکانهای منفی روی رزین تنها به وسیله یک گونه اشغال شوند، مقدار این غلظتها از صفر تا یک ماکسیمم تغییر می‌کند.

جداسازیهای تبادل یونی معمولاً تحت شرایطی انجام می‌شوند که در آنها غلظت یک یون در هر دو فاز قابل ملاحظه است. بنابراین، در هنگام خروج یونهای کلسیم از یک محلول رقیق و تا حدی اسیدی، غلظت یون کلسیم در هر دو فاز آبی و رزینی خیلی کمتر از غلظت یون هیدروژن خواهد بود؛ یعنی



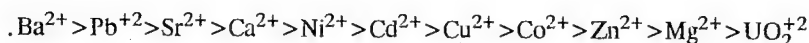
و



در نتیجه، غلظت یون هیدروژن اساساً در هر دو فاز ثابت است. بنابر این، معادله ۳-۲۵ را می‌توان به صورت زیر نوآرایی کرد

$$\frac{[\text{Ca}^{2+} (\text{رزین})]}{[\text{Ca}^{2+} (\text{آبی})]} = K \frac{[\text{H}^+ (\text{رزین})]^2}{[\text{H}^+ (\text{آبی})]^2} = K_D \quad (۴-۲۵)$$

که K_D یک ثابت توزیع مشابه با ثابت تعادل حاکم بر یک تعادل استخراج است (معادله ۱-۲۵). توجه کنید که K_D در معادله ۴-۲۵ تمایل رزین را برای یونهای کلسیم نسبت به یون دیگر (در اینجا H^+) نشان می‌دهد. به طور کلی، در جایی که K_D برای یک یون بزرگ است، فاز ساکن تمایل شدیدی به بازداري یون موجود دارد، در جایی که K_D کوچک است، عکس این قضیه صادق است. گزینش یک یون مرجع مشترک (مثل H^+) مقایسه نسبتهای توزیع را برای یونهای مختلف روی یک نوع رزین معین ممکن می‌سازد. چنین آزمایشهایی آشکار می‌کنند که یونهای چند والانسی بسیار بیشتر از گونه‌های تک بار نگه‌داشته می‌شوند. در بین گروههای با بار یکسان، تفاوتهای موجود در بین مقادیر K_D به اندازه یون آبپوشیده و خواص دیگر بستگی دارد. بنابر این، برای یک رزین تبادل کاتیونی سولفودار شده نوعی، مقادیر K_D برای یونهای تک‌والانسی به ترتیب $\text{Li}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ag}^+$ کاهش می‌یابد. برای کاتیونهای دو والانسی ترتیب به صورت زیر است



۲۵ ب-۳. کاربردها

رزینهای تبادل یونی برای حذف یونهایی که در یک تجزیه تداخل می‌کنند به کار می‌روند. مثلاً، آهن (III) و آلومینیم (III) و بسیاری از کاتیونهای دیگر تمایل دارند در اندازه‌گیری یون سولفات با باریم سولفات هم‌رسوبی کنند. عبور محلولی محتوی یون سولفات از میان یک رزین تبادل کاتیونی، موجب بازداري این یونها و آزاد شدن همان تعداد هم‌ارز از یونهای هیدروژن می‌شود. یونهای سولفات آزادانه از میان ستون عبور می‌کنند و می‌توان آنها را به صورت باریم سولفات از سیال خروجی رسوب داد. کاربرد ارزنده دیگر رزینهای تبادل یون شامل تغلیظ یونهای یک محلول خیلی رقیق است.

بنابراین، مقادیر ناچیز عناصر فلزی در حجمهای زیاد آبهای طبیعی را می‌توان روی ستون تبادل کاتیونی جمع‌آوری و متعاقباً به وسیله شستشو با حجم کمی از یک محلول اسیدی آزاد کرد؛ نتیجه این عمل محلولی است که به میزان قابل توجهی غلیظتر برای تجزیه است.

کل محتوای نمک یک نمونه را می‌توان به وسیله تیتراسیون یون هیدروژن آزاد شده در نتیجه عبور حجمی از نمونه از درون یک تبادلگر کاتیونی اسیدی اندازه‌گیری کرد. به طور مشابه، یک محلول استاندارد هیدروکلریک اسید را می‌توان با رقیق کردن سیال خروجی حاصل از شستشوی یک رزین تبادل یونی با وزن معلومی از سدیم کلرید تا حجم معینی تهیه کرد. جایگزینی یک رزین تبادل آنیونی در شکل هیدروکسیدی آن، امکان تهیه یک محلول باز استاندارد را فراهم می‌کند.

همان‌طور که در بخش ۲۷ ب-۴ نشان داده شده است، رزینهای تبادل یونی به‌ویژه برای جداسازی کروماتوگرافی گونه‌های هم یونی معدنی و هم یونی آلی مفیدند.

۲۵ ج. سوالات و مسائل

* ۲۵-۱. واکنشگر پوشاننده چیست و چگونه عمل می‌کند؟

۲۵-۲. تفاوت ساختاری رزینهای تبادل یونی مصنوعی اسیدی ضعیف و اسیدی قوی در چیست؟

* ۲۵-۳. ضریب توزیع X بین n -هگزان و آب ۹٫۶ است، غلظت X باقیمانده در فاز آبی را پس از استخراج 50 mL از محلول $0.150\text{ M } X$ با مقادیر زیر از n -هگزان محاسبه کنید:

(الف) یک حجم 40 mL -

(ب) دو حجم 20 mL -

(ج) چهار حجم 10 mL -

(د) هشت حجم 500 mL -

* ۲۵-۴. ضریب توزیع Z بین n -هگزان و آب ۶٫۲۵ است. درصد Z باقیمانده در 250 mL آب را که غلظت اولیه Z در آن 0.060 M بوده است، پس از استخراج با حجمهای زیر از n -هگزان محاسبه کنید:

(الف) یک حجم 250 mL -

(ب) دو حجم 125 mL -

(ج) پنج حجم 500 mL -

(د) ده حجم mL - ۲۵۰

*۵-۲۵. چه حجمی از n -هگزان برای کاهش غلظت X در مسئله ۳-۲۵ به $M \times 10^{-4} \times 1000$ لازم خواهد بود، اگر mL ۲۵۰ از محلول $M \times 10^{-4} \times 1000$ با حجمهای زیر از حلال استخراج شود:

(الف) حجمهای mL - ۲۵۰

(ب) حجمهای mL - ۱۰۰

(ج) حجمهای mL - ۲۰

*۶-۲۵. چه حجمی از n -هگزان برای کاهش غلظت Z در مسئله ۴-۲۵ به $M \times 10^{-5} \times 1000$ لازم خواهد بود، اگر mL ۴۰۰ از محلول $M \times 10^{-5} \times 1000$ با حجمهای زیر از حلال استخراج شود:

(الف) حجمهای mL - ۵۰۰ از n -هگزان

(ب) حجمهای mL - ۲۵۰

(ج) حجمهای mL - ۱۰۰

*۷-۲۵. حداقل ضریب توزیع لازم برای استخراج ۹۹٪ ماده حل شده از mL ۵۰۰ آب با مقادیر زیر از حلال چقدر خواهد بود:

(الف) دو استخراج mL - ۲۵۰ با تولوئن

(ب) پنج استخراج mL - ۱۰۰ با تولوئن

*۸-۲۵. در صورتی که mL ۳۰۰ از آب که غلظت Q در آن $M \times 10^{-5}$ است با چهار حجم mL ۱۰۰ از یک حلال آلی امتزاج‌ناپذیر استخراج شود، حداقل ضریب توزیعی که امکان انتقال تمام بجز درصدی از ماده حل شده به لایه آلی را میسر می‌سازد چقدر خواهد بود:

* (الف) $10^{-2} \times 1000$

(ب) $10^{-2} \times 1000$

(ج) $10^{-3} \times 1000$

*۹-۲۵. یک محلول آبی $M \times 10^{-5}$ از اسید آلی ضعیف HA از ترکیب خالص آن تهیه و سه حجم mL ۵۰۰ از آن به بالنهای حجم‌سنجی mL ۱۰۰ منتقل شد. محلول ۱ با محلول $HClO_4$ $M \times 10^{-5}$ تا حجم کلی mL ۱۰۰، محلول ۲ با محلول $M \times 10^{-5}$ $NaOH$ و محلول ۳ با آب تا خط نشانه رقیق شدند. mL ۲۵۰ از هر یک از آنها با mL ۲۵۰ n -هگزان استخراج شد. محصول استخراج از محلول ۲ اصلاً حاوی مقدار آشکارپذیری از گونه محتوی A نبود و این نشان می‌دهد که A^- در حلال آلی حل نمی‌شود. محصول استخراج از محلول ۱ اصلاً ClO_4^- یا $HClO_4$ نداشت ولی

نسبت به HA، 0.0454 M بود (به وسیله استخراج با NaOH استاندارد و تیتراسیون معکوس با HCl). محصول استخراج از محلول ۳ حاوی HA، 0.0225 M بود. با فرض اینکه HA در حلال آلی تجمع نمی‌کند و تفکیک نیز می‌شود، کمیت‌های زیر را محاسبه کنید:

(الف) نسبت توزیع HA بین دو حلال را

(ب) غلظت گونه‌های HA و A^- در محلول آبی ۳ پس از استخراج را

(ج) ثابت تفکیک HA در آب را

۱۰-۲۵. برای تعیین ثابت تعادل واکنش



25.0 mL محلول آبی I_2 0.0100 M با 10.0 mL $CHCl_3$ استخراج شد. پس از استخراج، اندازه‌گیریهای طیف نورسنجی نشان داد که غلظت I_2 در لایه آبی $1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$ است. سپس یک محلول آلی که نسبت به I_2 ، 0.0100 M و نسبت به KSCN، 0.0100 M بود تهیه شد. پس از استخراج 25.0 mL از این محلول با 10.0 mL $CHCl_3$ ، غلظت I_2 در $CHCl_3$ که به طریق طیف نورسنجی اندازه‌گیری شد $1.2 \times 10^{-4}\text{ M}$ بود.

(الف) ضریب توزیع I_2 بین $CHCl_3$ و آب چقدر است؟

(ب) ثابت تشکیل $I(SCN)_2^-$ چقدر است؟

*۱۱-۲۵. کل محتوای کاتیون آب طبیعی اغلب به وسیله تبادل کاتیونها با یونهای هیدروژن روی یک رزین تبادل یونی اسیدی قوی تعیین می‌شود. یک نمونه 25.0 mL از آب طبیعی تا حجم 100 mL با آب مقطر رقیق و 2.0 g رزین تبادل کاتیونی به آن اضافه شد. مخلوط پس از همزدن صاف و جامد باقیمانده روی کاغذ صافی با سه حجم 150.0 mL آب شسته شد. محلول زیر صافی و آبهای شستشو تا نقطه پایانی سبز برموکروزول به 15.3 mL محلول NaOH، 0.0202 M نیاز داشت.

(الف) تعداد میلی هم‌ارزهای کاتیون موجود در دقیقاً 1 L از نمونه را محاسبه کنید. (در اینجا، وزن هم‌ارز کاتیون، وزن فرمولی آن تقسیم بر بار آن است.)

(ب) نتایج را برحسب میلی‌گرهای $CaCO_3$ در لیتر گزارش کنید.

۱۲-۲۵. یک اسید آلی به وسیله تبلور مجدد از نمک باریم خود جدا و خالص‌سازی شد. برای تعیین وزن هم‌ارز اسید، یک نمونه 3.93 g نمک در حجم تقریبی 100 mL آب حل شد. محلول از درون یک رزین تبادل یونی اسیدی قوی عبور داده و سپس ستون با آب شسته شد؛ محلول شوییده و آبهای شستشو با 181 mL محلول NaOH،

0.006 M تا نقطه پایانی فنول فتالین تیترا شدند.

(الف) وزن هم‌ارز اسید آلی را محاسبه کنید.

(ب) منحنی تیتراسیون پتانسیل‌سنجی که با اعمال مشابه بر روی یک نمونه دیگر به دست آمد، دو نقطه پایانی را آشکار ساخت، یک نقطه در $\text{pH} = 5$ و نقطه دیگر در $\text{pH} = 9$ ، وزن مولکولی اسید را محاسبه کنید.

*۱۳-۲۵. تهیه دقیقاً ۲ L محلول 0.015 M HCl را از NaCl با خلوص استاندارد اولیه با به کارگیری رزین تبادل کاتیونی شرح دهید.

۱۴-۲۵. یک محلول آبی حاوی HCl و MgCl_2 به این ترتیب تجزیه شد که ابتدا ۲۵۰۰ mL از نمونه تا نقطه پایانی سبز برموکروزول با ۱۸۹۶ mL محلول 0.02762 M NaOH تیترا شد. سپس ۱۰۰۰ mL از نمونه با آب مقطر تا حجم ۵۰۰۰ mL رقیق و از یک رزین تبادل یونی اسیدی قوی عبور داده شد. محلول شوییده و آبهای شستشو، ۳۶۵۴ mL محلول NaOH را برای رسیدن به همان نقطه پایانی لازم داشتند. غلظت‌های مولار HCl و MgCl_2 در نمونه را گزارش کنید.

مراجع

1. D. D. Perrin, *Masking and Demasking Reactions*. New York: Wiley-Interscience, 1970.
2. G. H. Morrison, H. Freiser, and J. F. Cosgrove, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., p. 10-5. New York: McGraw-Hill, 1963.

مقدمه‌ای بر روشهای کروماتوگرافی

کروماتوگرافی یک روش تجزیه‌ای است که به طور وسیعی برای جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی در مخلوطهای پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیچ روش جداسازی دیگری به اندازه کروماتوگرافی توانمند نیست و کاربردپذیری عمومی آن را ندارد [۱].

کروماتوگرافی به وسیله گیاه‌شناس روسی به نام میکائیل تسوت در اوایل قرن اخیر اختراع شد. او محلولهای حاوی رنگدانه‌های گیاهی مانند کلروفیلها و زانتوفیلها را از داخل ستون شیشه‌ای پر شده با ذرات ریز کلسیم کربنات عبور داد. گونه‌های جدا شده به صورت نوارهای رنگی در ستون ظاهر شدند که نام روش براساس آن گرفته شده است (یونانی: کروما یعنی «رنگ» و گرافین یعنی «نوشتن نام»).

کروماتوگرافی روشی است که در آن اجزای سازنده یک مخلوط براساس سرعتهایی که در آنها این اجزا توسط یک فاز متحرک گازی یا مایع از درون یک فاز ساکن حمل می‌گردند، جدا می‌شوند.

کروماتوگرافی مسطح و ستونی براساس تعادلات یکسانی استوارند.

۲۶ الف. توصیف عمومی کروماتوگرافی

توصیف واژه کروماتوگرافی به علت کاربرد آن برای سیستمها و تکنیکهای متنوع مشکل است. به هر حال، وجه مشترک کلیه روشهای کروماتوگرافی داشتن یک فاز ساکن و یک فاز متحرک است. اجزای سازنده یک مخلوط از داخل یک فاز ساکن به وسیله جریان یک فاز متحرک گاز یا مایع عبور می‌کنند و جداسازی براساس تفاوت در سرعت مهاجرت اجزای سازنده انجام می‌شود.

۲۶ الف - ۱. طبقه‌بندی روشهای کروماتوگرافی

روشهای کروماتوگرافی بر دو نوع‌اند. در کروماتوگرافی ستونی، فاز ساکن در داخل یک لوله باریک نگه‌داشته می‌شود و فاز متحرک تحت فشار یا گرانی از داخل لوله عبور می‌کند. در کروماتوگرافی مسطح، فاز ساکن روی یک صفحه مسطح یا در خلل و فرج کاغذی نگه‌داشته می‌شود. در اینجا فاز متحرک توسط اثر موینه‌ای یا تحت تأثیر گرانی از درون فاز ساکن حرکت می‌کند. در اینجا فقط کروماتوگرافی ستونی را مورد بحث قرار می‌دهیم.

همان‌طور که در ستون اول جدول ۱-۲۶ آورده شده است، روشهای کروماتوگرافی براساس ماهیت فاز متحرک به سه دسته تقسیم می‌شوند. سه نوع فاز متحرک عبارت‌اند از مایعات، گازها و سیالات فوق بحرانی. ستون دوم جدول نشان می‌دهد که پنج نوع کروماتوگرافی مایعی و سه نوع کروماتوگرافی گازی وجود دارد که تفاوت آنها در ماهیت فاز ساکن و نوع تعادلات بین فازهاست.

کروماتوگرافی مایع را می‌توان در ستون یا روی سطوح مسطح انجام داد، در حالی که کروماتوگرافی گازی به روشهای ستونی محدود می‌شود.

۲۶ الف - ۲. کروماتوگرافی شویشی

جداسازی دو ترکیب A و B در یک ستون به وسیله کروماتوگرافی شویشی در شکل ۱-۲۶ نشان داده شده است. شویش شامل شستن یک نمونه از داخل ستون با افزایشهای حلال تازه است. یک قسمت تک از نمونه که در فاز متحرک حل شده است، در سر ستون وارد می‌شود (زمان t_0 در شکل ۱-۲۶) و اجزای سازنده A و B خود را بین دوفاز توزیع می‌کنند. واردکردن فاز متحرک اضافی (شوینده) به ستون، کسر حل‌شده نمونه را به پایین ستون می‌راند که در آنجا تقسیم بیشتری بین فاز متحرک و قسمت جدیدی از فاز ساکن (در زمان t_1) انجام می‌شود. توزیع نمونه بین حلال جدید و فاز ساکن به طور همزمان در مکان اولیه نمونه نیز اتفاق می‌افتد.

افزایش بیشتر حلال، مولکولهای جسم حل‌شده را در یک سری پیوسته انتقال بین دو فاز به پایین ستون حمل می‌کند. از آنجا که حرکت جسم حل‌شده تنها می‌تواند در فاز متحرک انجام شود، سرعت متوسطی که در آن یک جسم حل‌شده مهاجرت می‌کند به کسری از زمان که نمونه در آن فاز سپری می‌کند بستگی دارد. این کسر برای حل‌شده‌هایی که به شدت توسط فاز ساکن نگه‌داشته می‌شوند (مثلاً جزء سازنده B در شکل ۱-۲۶) کوچک و برای حل‌شده‌هایی که در فاز متحرک بیشتر بمانند (جزء سازنده A) بزرگ است. اصولاً، جداسدن ترکیبات یک مخلوط به صورت نوارها، یا مناطق مجزا در طول ستون نتیجه اختلاف در سرعت مهاجرت آنهاست (شکل ۲-۲۶). سپس منزوی کردن گونه‌های جداسده با افزایش مقداری کافی از فاز متحرک و از

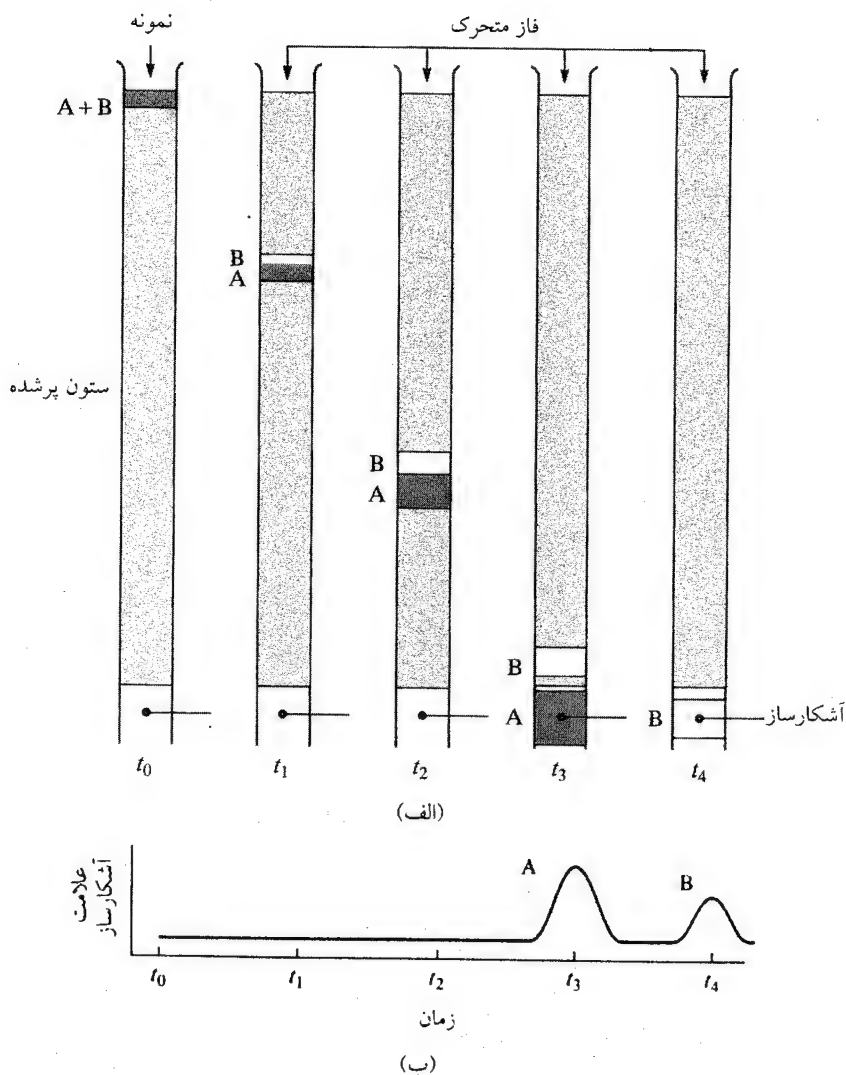
درون ستون انجام می‌شود که باعث می‌گردد تا نوارهای مجزا از انتهای ستون خارج شوند (از ستون شوییده شوند)؛ محصولات شوییده را می‌توان جمع‌آوری کرد. (زمان t_R و t_M در شکل ۱-۲۶).

شویش فرایندی است که در آن اجسام حل‌شده با حرکت یک فاز متحرک از درون فاز ساکن شسته می‌شوند.

شوینده حلالی است که برای حمل اجزای سازنده یک مخلوط از درون یک فاز ساکن به کار می‌رود.

جدول ۱-۲۶ طبقه‌بندی روشهای کروماتوگرافی ستونی

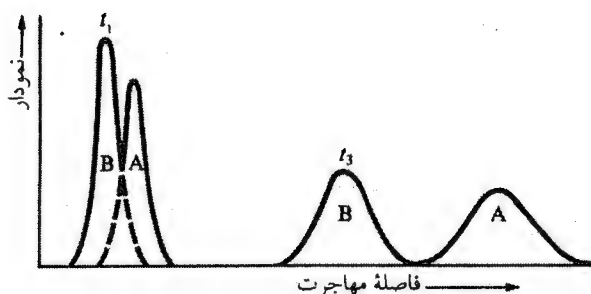
طبقه‌بندی عمده	روش ویژه	فاز ساکن	نوع تعادل
کروماتوگرافی مایع (LC) (فاز متحرک: مایع)	مایع - مایع یا تقسیمی	مایع جذب سطحی شده روی یک جامد	تقسیم بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر
	فاز مایع پیوندشده	گونه‌های آلی پیوندشده به سطح یک جامد	تقسیم بین مایع و سطح پیوندشده
	مایع - جامد با جذب سطحی	جامد	جذب سطحی
	تبادل یون	رزین تبادل یونی	تبادل یون
	اندازه طردی	مایع درون شبکه یک جامد بسیار	غربالی / تقسیمی
کروماتوگرافی گازی (GC) (فاز متحرک: گاز)	گاز - مایع	مایع جذب سطحی شده روی جامد	تقسیم بین گاز و مایع
	گاز - فاز پیوندشده	گونه‌های آلی پیوندشده به سطح یک جامد	تقسیم بین گاز و سطح پیوندشده
	گاز - جامد	جامد	جذب سطحی
کروماتوگرافی سیال فوق‌بحرانی (SFC) (متحرک: سیال فوق‌بحرانی)		گونه‌های آلی پیوندشده به یک سطح جامد	تقسیم بین سیال فوق‌بحرانی و سطح پیوندشده



شکل ۱-۲۶. (الف) نمودار جداسازی مخلوطی از اجزای سازنده A و B با کروماتوگرافی شویی ستونی؛ (ب) خروجی علامت آشکارسازی در مراحل مختلف شوی نشان داده شده در (الف)

کروماتوگرام

اگر آشکارسازی که به غلظت جسم حل شده جواب می‌دهد، در انتهای ستون قرار گیرد، و علامت آن به عنوان تابعی از زمان (یا حجم فاز متحرک افزوده شده) رسم گردد، یک سری پیکهای متقارن مانند آنچه که در قسمت پایینی شکل ۱-۲۶ نشان داده شده است، به دست می‌آید. چنین



شکل ۲۶-۲. نیمرخ غلظت نوارهای اجسام حل شده A و B در دو زمان متفاوت مهاجرت آنها به پایین ستون در شکل ۲۶-۱. زمانهای t_1 و t_2 در شکل ۲۶-۱ نشان داده شده است.

نموداری که کروماتوگرام نامیده می‌شود؛ برای تجزیه هم کیفی و هم کمی مفید است. موقعیت پیکها روی محور زمان را می‌توان برای شناسایی اجزای سازنده نمونه به کار برد؛ سطح زیر پیکها معیاری کمی از مقدار هر گونه در اختیار می‌گذارد.

کروماتوگرام یک نمودار از تابعی از غلظت جسم حل شده در مقابل زمان شویش یا حجم شویش است.

آثار سرعت مهاجرت نسبی و تعویض نوار در تفکیک

نیمرخ غلظت برای نوارهای حاوی جسم حل شده A و B در ستون شکل ۲۶-۱ در زمان t_1 و در زمان بعدی t_2 در شکل ۲۶-۲ نشان داده شده است.^۱ از آنجا که B در مقایسه با A با شدت بیشتری توسط فاز ساکن نگه داشته می‌شود، و B طی مهاجرت عقب می‌افتد، واضح است که هر چه دو جزء به انتهای ستون حرکت کنند، فاصله بین آنها افزایش می‌یابد. ولی، همزمان تعویض هر دو نوار صورت می‌گیرد که به کاهش کارایی ستون به عنوان یک وسیله جداکننده منجر می‌شود. با اینکه تعریض نوار اجتناب‌ناپذیر است، ولی معمولاً انتخاب شرایط می‌تواند طوری باشد که پهن‌شدگی نوارها خیلی آهسته‌تر از جداسدن آنها صورت گیرد. لذا به طوری که در شکل ۲۶-۲ نشان داده شده است، در صورتی که ستون به اندازه کافی طویل باشد، جداسازی تمیزگونه‌ها عملی است.

۱. توجه کنید که موقعیت نسبی نوارها برای A و B در نیمرخ غلظت در شکل ۲۶-۲، برعکس موقعیت آنها در قسمت پایین شکل ۲۶-۱ است. علت تفاوت این است که در شکل ۲۶-۲ محور Xها برحسب مسافت طی شده در طول ستون ولی در شکل ۲۶-۱ برحسب زمان است. بنابراین، در شکل ۲۶-۱ جلوی پیک در سمت چپ و دنباله پیک در سمت راست قرار می‌گیرد؛ در شکل ۲۶-۲ عکس این حالت صادق است.

چند متغیر فیزیکی و شیمیایی بر سرعت جداسازی نوارها و تعریض نوارها تأثیر می‌گذارند. در نتیجه، بهبود در جداسازی اغلب می‌تواند با کنترل عواملی که (۱) سرعت جداسازی نوار را افزایش می‌دهند، یا (۲) سرعت پهن‌شدگی نوار را کاهش می‌دهند، به دست آید. این عوامل در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.

متغیرهای مؤثر بر سرعت‌های نسبی که در آنها اجسام حل شده از درون یک فاز ساکن مهاجرت می‌کنند در بخش بعدی تشریح می‌شود. به دنبال این بحث، عواملی را که تا حدی نقشی از تعریض منطقه دارند، در نظر می‌گیریم.

۲۶ ب. سرعت مهاجرت حل شده‌ها

کارایی یک ستون کروماتوگرافی در جداسازی دو حل شده، تا حدی به سرعت‌های نسبی که در آنها دو گونه شوییده می‌شوند، بستگی دارد. این سرعت‌ها به نوبت خود با نسبت تقسیم حل شده‌ها بین دو فاز تعیین می‌شوند.

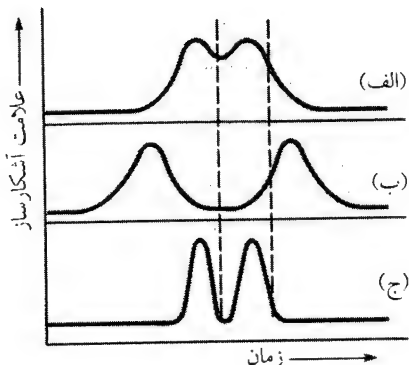
۲۶ ب-۱. نسبت تقسیم در کروماتوگرافی

کلیه جداسازیه‌های کروماتوگرافی براساس تفاوت در میزان تقسیم حل شده‌ها بین فاز متحرک و ساکن استوارند. برای گونه حل شده A ، تعادل بین دو فاز به صورت معادله زیر است

$$A_{\text{ساکن}} \rightleftharpoons A_{\text{متحرک}}$$

ثابت تعادل K برای این واکنش، نسبت تقسیم یا ضریب تقسیم نام دارد و به صورت زیر تعریف می‌شود

$$K = \frac{c_S}{c_M} \quad (۱-۲۶)$$



شکل ۳-۲۶. کروماتوگرافی دو جزئی که دو روش را برای بهبود جداسازی نشان می‌دهند: (الف) کروماتوگرام اولیه با پیکهای همپوشانی؛ بهبود در جداسازی با یکی از عوامل زیر صورت می‌گیرد: (ب) افزایش در جداسازی نوار؛ و (ج) کاهش در پهنای نوار

که در آن c_s و c_M به ترتیب غلظت تجزیه‌ای یک حل شده در فاز ساکن و متحرک است. نسبت تقسیم در گستره وسیعی از غلظت حل شده ثابت است؛ یعنی c_s مستقیماً متناسب با c_M است.

۲۶ ب- ۲. زمان بازداری

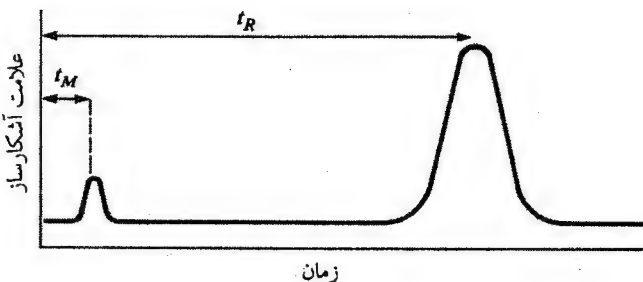
یک کروماتوگرام ساده متشکل از دقیقاً دو پیک در شکل ۴-۲۶ نشان داده شده است. پیک کوچک سمت چپ مربوط به گونه‌ای است که در فاز ساکن نگاهداشته نمی‌شود. زمان t_M بعد از تزریق نمونه تا ظهور این پیک، گاهی زمان مرده نامیده می‌شود. زمان مرده، معیاری از سرعت متوسط مهاجرت فاز متحرک در اختیار می‌گذارد و پارامتر مهمی در شناسایی پیک آنالیت‌هاست. اغلب نمونه یا فاز متحرک حاوی گونه‌ای خواهند بود که نگاهداشته نمی‌شود. چنانچه حاوی آن نباشند، می‌توان چنین گونه‌ای را به منظور کمک به شناسایی پیکها، اضافه کرد. پیک بزرگتر در سمت راست شکل ۴-۲۶ مربوط به یک آنالیت است. زمان لازم برای رسیدن این پیک به آشکارساز بعد از تزریق نمونه، زمان بازداری نامیده و با نماد t_R ، نشان داده می‌شود.

زمان بازداری، t_R ، زمان بین تزریق نمونه و ظهور به یک حل شده در آشکارساز یک ستون کروماتوگرافی است.

زمان مرده، t_M ، زمانی است که یک گونه نگاهداشته نشده از درون یک ستون عبور می‌کند.

سرعت خطی متوسط مهاجرت حل شده، \bar{v} ، با رابطه زیر داده شده است

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \quad (۲-۲۶)$$



شکل ۴-۲۶. کروماتوگرام نوعی یک مخلوط دو جزئی. پیک کوچک سمت چپ مربوط به حل شده‌ای است که در ستون نگاهداشته نمی‌شود و لذا بلافاصله بعد از آغاز شویش به آشکارساز می‌رسد. بنابراین، زمان بازداری آن، t_M ، تقریباً مساوی زمان لازم برای عبور یک مولکول فاز متحرک از ستون است.

که در آن L طول ستون پر شده است. سرعت خطی متوسط مولکولهای فاز متحرک، u ، به صورت زیر است

$$u = \frac{L}{t_M} \quad (۳-۲۶)$$

۲۶ ب - ۳. رابطه بین سرعت مهاجرت و نسبت توزیع

برای ارتباط دادن سرعت مهاجرت یک حل شده به نسبت تقسیم آن، سرعت را به صورت کسری از سرعت فاز متحرک بیان می‌کنیم:

$$\bar{v} = u \times \text{کسری از زمان که حل شده در فاز متحرک است}$$

ولی، این کسر برابر با تعداد متوسط مولهای حل شده در فاز متحرک در هر زمان تقسیم بر تعداد کل مولهای حل شده در ستون است:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{مولهای حل شده در فاز متحرک}}{\text{کل مولهای حل شده}}$$

تعداد کل مولهای حل شده در فاز متحرک برابر با حاصلضرب غلظت مولار، c_M ، حل شده در فاز متحرک و حجم آن، V_M ، است. به همین نحو، تعداد مولهای حل شده در فاز ساکن نیز برابر با حاصلضرب غلظت حل شده در فاز ساکن، c_s ، و حجم آن، V_s ، است. بنابراین،

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_s V_s} = u \times \frac{1}{1 + c_s V_s / c_M V_M}$$

از جایگزینی معادله ۱-۲۶ در این معادله، رابطه‌ای برای سرعت مهاجرت حل شده به صورت تابعی از ضریب تقسیم آن و همچنین به صورت تابعی از حجم / فازهای ساکن و متحرک به دست می‌آید:

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + K V_s / V_M} \quad (۴-۲۶)$$

دو حجم را می‌توان از روشی که با آن ستون تهیه شده است برآورد کرد.

۲۶ ب - ۴. ضریب ظرفیت

ضریب ظرفیت پارامتر تجربی مهمی است که به طور گسترده‌ای برای تشریح سرعت مهاجرت

حل شده‌ها در داخل ستون به کار می‌رود. ضریب ظرفیت k'_A ، برای حل شده A ، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$k'_A = \frac{K_A V_S}{V_M} \quad (۵-۲۶)$$

که در آن K_A نسبت تقسیم برای گونه A است. از جایگزینی معادله ۵-۲۶ در معادله ۴-۲۶، رابطه زیر به دست می‌آید

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + k'_A} \quad (۶-۲۶)$$

برای نشان دادن محاسبه K_A از یک کروماتوگرام، در معادله ۲-۲۶ و ۳-۲۶ را در معادله ۶-۲۶ جایگزین می‌کنیم:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k'_A} \quad (۷-۲۶)$$

این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود،



میکایل تسوت (۱۸۷۲-۱۹۱۹)، گیاه‌شناس روسی کاشف اصول اساسی کروماتوگرافی ستونی. او رنگدانه‌های گیاهی را با شویش مخلوطی از رنگدانه‌ها از داخل یک ستون حاوی کلسیم کربنات جدا کرد. رنگدانه‌های مختلف به صورت نوارهای رنگی جدا شدند و نام کروماتوگرافی ناشی از آن است.

$$k'_A = \frac{t_R - t_M}{t_M} \quad (۸-۲۶)$$

به طوری که در شکل ۲۶-۴ آمده است، t_R و t_M به آسانی از کروماتوگرام به دست می آیند. زمانی که ضریب ظرفیت برای یک حل شده خیلی کمتر از یک باشد، سرعت شویش نمونه به قدری سریع است که تعیین دقیق زمان بازداری مشکل است. چنانچه ضریب ظرفیت بیشتر از ۲۰ یا ۳۰ باشد، زمان شویش بسیار طولانی است. به طور ایده آل، بهتر است جداسازی نمونه در شرایطی انجام پذیرد که حل شده‌های موجود در یک مخلوط ضریب ظرفیت بین ۱ و ۵ داشته باشند.

به طور ایده آل ضریب ظرفیت آنالیتها در یک نمونه بین ۱ و ۵ است.

ضریب ظرفیت در کروماتوگرافی گازی را می توان با تغییر دادن دما و مواد پرکننده ستون تغییر داد. در کروماتوگرافی مایع، ضرایب ظرفیت را اغلب می توان با تغییر دادن ترکیب فاز متحرک و فاز ساکن دستکاری کرد تا جداسازیهای بهتری به دست آید.

۲۶ ب-۵. سرعت مهاجرت نسبی: ضریب گزینش پذیری

ضریب گزینش پذیری یک ستون برای دو ترکیب A و B به صورت زیر تعریف می شود

$$\alpha = \frac{K_B}{K_A} \quad (۹-۲۶)$$

که در آن K_B نسبت تقسیم برای گونه B است که شدیدتر نگه داشته می شود و K_A ثابت برای ترکیب A است که ضعیفتر نگه داشته می شود یا سریعتر شوییده می شود. طبق این تعریف، α همیشه بزرگتر از واحد است.

ضریب گزینش پذیری دو آنالیت در یک ستون معیاری از قدرت جداسازی آن ستون برای آن دو ترکیب است.

جایگزینی معادله ۲۶-۵ و معادله مشابه آن برای حل شده B در معادله ۲۶-۹، بعد از نوآرایی رابطه ای بین ضریب گزینش پذیری دو حل شده و ضرایب ظرفیت آنها در اختیار می گذارد:

$$\alpha = \frac{K'_B}{K'_A} \quad (۱۰-۲۶)$$

k'_A و k'_B به ترتیب ضریب ظرفیت برای A و B است. از جایگزینی معادله ۲۶-۸ برای دو حل شده در معادله ۲۶-۱۰، رابطه‌ای به دست می‌آید که تعیین α را از کروماتوگرام تجربی ممکن می‌سازد:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M} \quad (۲۶-۱۱)$$

در بخش ۲۶ د-۱ چگونگی استفاده از ضریب گزینش‌پذیری برای محاسبه قدرت تفکیک ستون نشان داده شده است.

۲۶ ج. بازدهی ستونهای کروماتوگرافی

بازدهی ستون کروماتوگرافی به مقدار تعریض نوار که ضمن عبور ترکیب از داخل ستون اتفاق می‌افتد اشاره دارد. قبل از تعریف بازدهی ستون به صورت کمیتر، لازم است دلایلی را که باعث می‌شوند تا نوارها ضمن حرکت به پایین ستون بهتر شوند، بررسی کنیم.

۲۶ ج-۱. نظریه سرعت کروماتوگرافی

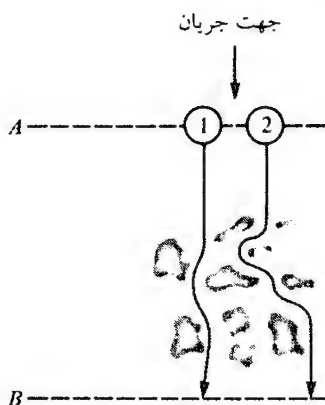
نظریه سرعت کروماتوگرافی، شکل و پهنای پیکهای شوییده را به صورت کمی براساس مکانیسم گام تصادفی برای مهاجرت مولکولها از داخل ستون تشریح می‌کند. توصیف جزئیات نظریه سرعت خارج از محدوده این کتاب است [۳]. به هر حال می‌توان تصویری کیفی از علل پهن‌شدگی نوارها و متغیرهایی که باعث بهبود بازدهی ستون می‌شوند ارائه کرد.

اگر کروماتوگرامهای این فصل و فصل بعدی را بررسی کنید، خواهید دید که پیکهای شویش خیلی شبیه منحنی گوسی یا منحنی خطای نرمال است که در فصل ۴ و ۵ به آن اشاره شد. همان‌طور که در قسمت ۴ ب نشان داده شد، منحنیهای خطای نرمال را می‌توان با این فرض که عدم قطعیت مربوط به هر اندازه‌گیری برای با مجموع تعداد بسیار بیشتری از عدم قطعیتهای کوچک، منفرد غیرقابل آشکارساز و تصادفی است، که علامت هر یک از آنها می‌تواند مثبت یا منفی باشد، توجیه کرد. به همین طریق، شکل گوسی کروماتوگرام نوعی را می‌توان به ترکیب افزایشی حرکات تصادفی هزارها مولکول سازنده همچنان که به پایین ستون حرکت می‌کند، نسبت داد.

بعضی از پیکهای کروماتوگرافی غیرایده‌آل‌اند و دم و جبهه دارند. برای حالت اول، دم پیک که در سمت راست کروماتوگرام ظاهر می‌شود، حالت کشیدگی دارد، در حالی که جبهه تیز است. در مورد جبهه، عکس این حالت است. یک دلیل معمول برای دم و جبهه داشتن ضریب توزیع ناخطی است. چنانچه مقدار نمونه وارد شده به داخل ستون نیز خیلی زیاد باشد، جبهه ظاهر می‌شود. واپیچشهای از این نوع نامطلوب‌اند، زیرا به جداسازیهای ضعیفتر و زمانهای شویش با تکرارپذیری کمتر منجر می‌شوند. در بحث خود فرض می‌کنیم که دم و جبهه به حداقل می‌رسند.

جهت درک مطلب می‌توان یک مولکول منفرد حل‌شده را در نظر گرفت که طی شویش از داخل ستون ممکن است هزاران مرتبه بین فاز ساکن و متحرک منتقل شود. زمان توقف در هر فاز بسیار نامنظم است. انتقال از یک فاز به فاز دیگر به انرژی نیاز دارد و مولکول این انرژی را باید از محیط خود به دست آورد. بنابراین، زمان توقف برای بعضی از مولکولها در یک فاز ممکن است بسیار کم و برای بعضی دیگر ممکن است نسبتاً زیاد باشد. به خاطر داشته باشید که حرکت به سمت انتهای ستون تنها موقعی اتفاق می‌افتد که مولکول در داخل فاز متحرک قرار دارد. در نتیجه، بعضی ذرات معین به دلیل وارد شدن تصادفی در فاز متحرک در طولی از زمان سریعتر حرکت می‌کنند، در حالی که سایر مولکولها به دلیل اینکه مدتی بیش از حد متوسط به فاز ساکن ملحق بوده‌اند عقب می‌افتند. نتیجه این فرایندهای فردی تصادفی، توزیع متقارن سرعت مولکولهای مختلف حول مقدار میانگین است که رفتار متوسط مولکول آنالیت را نشان می‌دهد. نفوذ نیز می‌تواند باعث تعریض نوار شود. همان‌طور که در قسمت ۱۹ الف-۲ ذکر شد، مولکولها تمایل دارند تا از قسمت غلیظ محلول به قسمت رقیق‌تر نفوذ کنند؛ سرعت نفوذ متناسب با اختلاف غلظت است. در مرکز نوار کروماتوگرافی غلظت گونه زیاد است، در حالی که در دو لبه آن غلظت به سمت صفر میل می‌کند. بنابراین، مولکولها تمایل دارند تا به هر یک از دو لبه مهاجرت و در نتیجه نوار را پهن کنند. توجه کنید که نصف نفوذ در جهت جریان و نصف دیگر در خلاف جریان است. عامل دیگر تعریض نوار که در شکل ۵-۲۶ نشان داده شده است مربوط به حرکت مولکولهای مختلف از داخل مسیرهای مختلف ضمن عبور از داخل ستون است. بنابراین، زمان رسیدن آنها به آشکارساز متفاوت است و در نتیجه نوارها پهنتر می‌شوند.

پهنای یک نوار با حرکت آن به پایین ستون، به علت اینکه زمان بیشتری برای پخش به وسیله مکانیسمهای ذکر شده وجود دارد، بیشتر می‌شود. لذا پهنای منطقه با زمان توقف آن در ستون نسبت مستقیم و با سرعت فاز متحرک نسبت معکوس دارد.



شکل ۵-۲۶. مسیرهای نوعی دو مولکول طی شویش. توجه کنید که مسافت طی‌شده توسط مولکول ۲ بیشتر از مسافت طی‌شده توسط مولکول ۱ است. بنابراین مولکول ۲ بعد از مولکول ۱ به B خواهد رسید.

۲۶ ج - ۲. توصیف کمی بازدهی ستون

دو جمله مرتبط به هم به عنوان معیارهای کمی بازدهی ستونهای کروماتوگرافی به طور گسترده‌ای به کار برده می‌شوند: (۱) ارتفاع بشقابک H (۲) تعداد بشقابهای نظری N . این دو به وسیله معادله زیر به هم مربوط‌اند.

$$N = L/H$$

(۱۲-۲۶)

که L طول (معمولاً برحسب سانتیمتر) ستون پر است. در نکته ۲۶-۱ شرح می‌دهیم که چگونه این معیارهای بازدهی ستون نامهای خود را کسب کرده‌اند.

بازدهی ستون با افزایش تعداد بشقابکهای نظری و کاهش ارتفاع بشقابکها، بیشتر می‌شود. بازدهی ستونها بسته به نوع آنها و نوع فاز متحرک و فاز ساکن موجود در آنها بسیار متفاوت است. تعداد بشقابکها به عنوان معیاری از بازدهی ستون می‌تواند از چند صد تا چند صد هزار تغییر کند؛ ارتفاع بشقابکها از چند ده‌م تا یک هزارم سانتیمتر یا کمتر غیرعادی نیست.

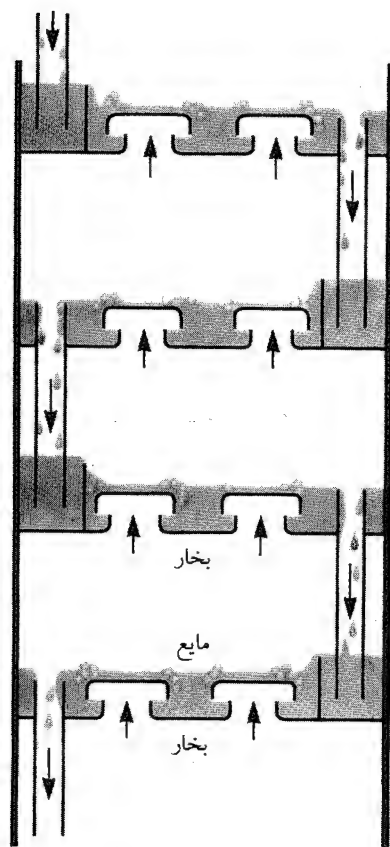
ارتفاع بشقابک H همچنین به عنوان هم‌ارز ارتفاع یک بشقابک نظری (HETP) شناخته شده است.

بازدهی ستون هنگامی زیاد است که H کوچک و N زیاد باشد.

نکته ۲۶-۱

منبع اصطلاحات بشقابک و ارتفاع بشقابک چیست؟

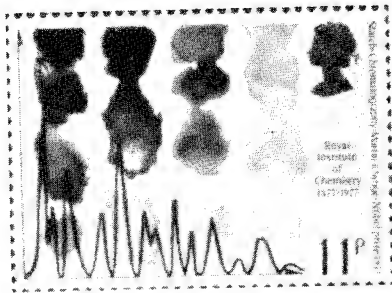
در سال ۱۹۵۲ جایزه نوبل در شیمی به دو انگلیسی، مارتین و سینج^۱ برای کارشان در توسعه کروماتوگرافی جدید داده شد. آنها در مطالعات نظری خود الگویی را که ابتدا در اوایل ۱۹۲۰ جهت توصیف جداسازیها در ستونهای تقطیر جزء به جزء توسعه یافته بود، مورد استفاده قرار دادند. ستونهای جزء به جزء کننده‌ای که ابتدا در صنعت نفت برای جدا کردن ترکیبات هیدروکربنی خیلی نزدیک به هم به کار برده شدند، متشکل از تعداد زیادی از بشقابکهای حباب کلاهی متصل به هم بودند (شکل ۲۶-الف) که در آنها تعادلات بخار-مایع هنگامی که ستون در شرایط بازروانی عمل می‌کرد، برقرار می‌شد. مارتین و سینج ستون کروماتوگرافی را به صورت یک سری از بشقابکهای حباب کلاهی متصل به هم در نظر گرفتند که در آنها همیشه شرایط تعادل برقرار است. این الگوی بشقابی می‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی شکل گوسی پیکهای کروماتوگرافی و



ستون با بشقابک حباب کلاهکی

شکل ۲۶-الف. بشقابکها در ستون جزء به جزء کننده

همچنین عواملی را که بر اختلاف در سرعت مهاجرت حل شده‌ها تأثیر می‌گذارند توجیه کند. این الگوی بشقابی به علت فرض اساسی آن که شرایط تعادلی را در طول ستون طی شویش برقرار می‌داند، به طور کامل قادر به توجیه تعریض منطقه نیست. این فرض به هیچ وجه نمی‌تواند در حالت دینامیکی که در ستونهای کروماتوگرافی موجود است، حالتی که فازها با چنان سرعتی بر روی هم می‌لغزند که زمان کافی برای برقراری تعادل وجود ندارد، معتبر باشد.



تمبر مربوط به بزرگداشت زیست شیمی‌دانان مارتین (متولد ۱۹۱۰) و سینج (متولد ۱۹۱۴)، برندگان جایزه نوبل ۱۹۵۲ در شیمی برای توسعه کروماتوگرافی جدید.

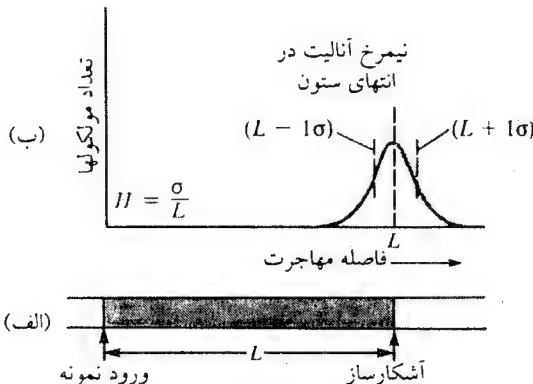
تعریف ارتفاع بشقابک، H

در بخش ۴ ج-۲ اشاره کردیم که پهنای منحنی گوسی به وسیله انحراف استاندارد σ و واریانس، σ^2 توصیف می‌شود. از آنجا که نوارهای کروماتوگرافی گوسی اند و بازدهی ستون به وسیله پهنای پیکهای کروماتوگرافی منعکس می‌شود، واریانس به ازای واحد طول ستون به عنوان معیاری از بازدهی ستون به کار برده می‌شود. یعنی، بازدهی ستون H به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$H = \frac{\sigma^2}{L}$$

(۱۳-۲۶)

این تعریف بازدهی ستون در شکل ۶-۲۶ الف نشان داده شده است که مربوط به ستون پر شده‌ای با طول L سانتیمتر است. در بالای این نمودار یک منحنی است که توزیع مولکولها را در امتداد



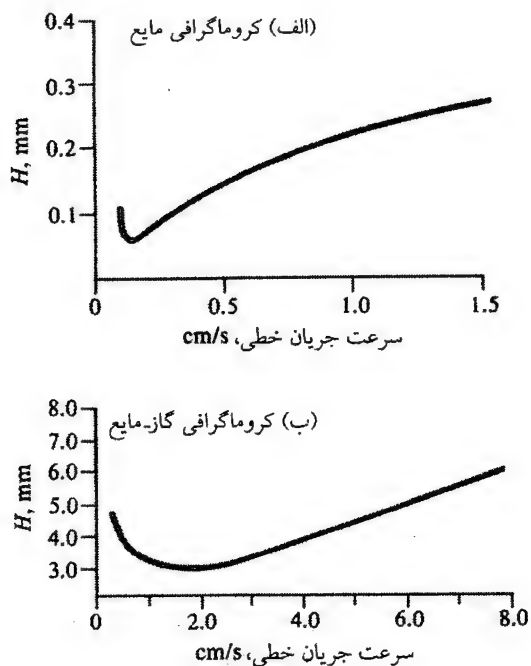
شکل ۶-۲۶. تعریف ارتفاع بشقابک $H = \sigma^2 / L$

جرم ضمن مهاجرت حل شده به پایین ستون روی می دهند. بعضی از متغیرها که بر این سرعتها تأثیر می گذارند کنترل پذیرند و می توانند مبنایی برای بهبود جداسازی باشند.

اثر سرعت جریان فاز متحرک

اندازه تعریض نوار به مدت زمان تماس فاز متحرک با فاز ساکن بستگی دارد. بنابراین، به طوری که در شکل ۸-۲۶ آمده است، بازدهی ستون به سرعت جریان فاز متحرک بستگی دارد. توجه کنید که برای هم کروماتوگرافی مایع - مایع و هم گاز - مایع، مینیمم ارتفاع بشقابک (یا ماکسیمم بازدهی) تقریباً در سرعتهای جریان پایین اتفاق می افتد. ماکسیمم بازدهی برای کروماتوگرافی مایع در سرعت جریان به مراتب کمتر از سرعت برای کروماتوگرافی گازی حاصل می شود. در واقع، مینیممهای برای کروماتوگرافی مایع اغلب به قدری پایین اند که در شرایط کاری معمولی مشاهده نمی شوند.

به طور کلی، کروماتوگرامهای مایع در سرعتهای جریان پایین تر از کروماتوگرامهای گازی به دست می آیند. مع ذلک، به طوری که در شکل ۸-۲۶ نشان داده شده است، ارتفاع بشقابکها برای ستونهای کروماتوگرافی مایع ۱۰ مرتبه یا بیشتر، کوچکتر از ارتفاع بشقابکها برای



شکل ۸-۲۶. اثر سرعت جریان فاز متحرک بر ارتفاع بشقابک برای (الف) کروماتوگرافی مایع و (ب) کروماتوگرافی گازی

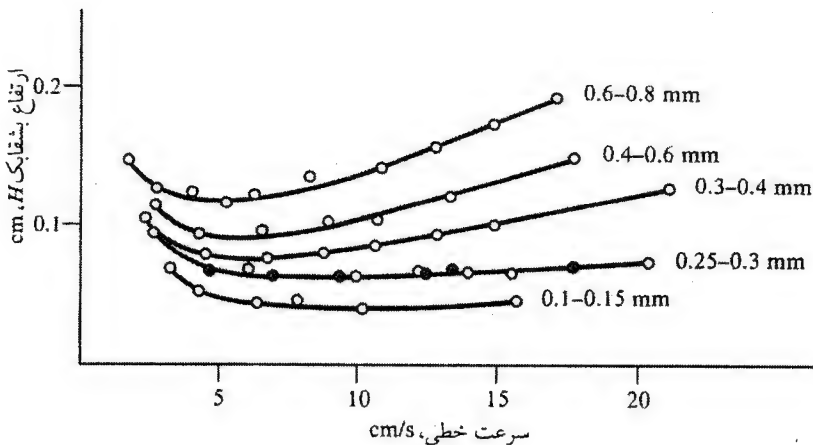
کروماتوگرافی گازی است. مع‌ذالک، این مزیت توسط اختلاف در طول دو نوع ستون خنثی می‌شود. طول ستونهای کروماتوگرافی گازی می‌تواند ۵۰ m یا بیشتر باشد. از طرف دیگر، طول ستونهای کروماتوگرافی مایع به علت افت فشار زیاد در امتداد طول آنها نمی‌تواند بیشتر از ۲۵ تا ۵۰ cm باشد. در نتیجه، تعداد بشقابکها N ، در ستون کروماتوگرافی گازی ممکن است بیشتر از چند صد برابر آنها در کروماتوگرافی مایع باشد.

متغیرهای دیگر

مشاهده شده است که بازدهی ستون را می‌توان با کاهش اندازه ذرات پرکننده ستون، به‌کارگیری لایه‌های نازکتر فاز ساکن (موقعی که فاز ساکن یک مایع جذب سطحی شده روی یک جامد باشد)، و کاهش گرانیوی فاز متحرک افزایش داد. افزایش دما نیز در اکثر شرایط باعث کاهش تعریض نوار می‌شود. چگونگی اثر اندازه ذرات بر ارتفاع بشقابکی در ستونهای کروماتوگراف گاز-مایع در شکل ۹-۲۶ نشان داده شده است.

۹-۲۶. قدرت تفکیک ستون

قدرت تفکیک R_s یک ستون معیاری کمی از توانایی آن برای جداسازی دو آنالیت در اختیار می‌گذارد. اهمیت این جمله در شکل ۹-۲۶ که حاوی کروماتوگرامهایی برای گونه‌های A و B روی سه ستون با قدرت تفکیک متفاوت است، شرح داده شده است. قدرت تفکیک هر ستون به صورت زیر تعریف می‌شود.



شکل ۹-۲۶. اثر اندازه ذره بر ارتفاع بشقابکی

$$R_s = \frac{2 \Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2 [(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \quad (۱۷-۲۶)$$

کلیه جملات سمت راست در شکل تعریف شده است. با توجه به شکل واضح است که قدرت تفکیک ۱٫۵، یک جداسازی اساساً کامل از A و B به دست می‌دهد، در حالی که قدرت تفکیک ۰٫۷۵ کافی نیست. در قدرت تفکیک ۰٫۱، منطقه A حاوی حدود ۴٪ از B و منطقه B حاوی حدود ۴٪ از A است. در قدرت تفکیک ۱٫۵ مقدار همپوشانی حدود ۳٪ است. قدرت تفکیک برای یک فاز ساکن معین را می‌توان با افزایش طول ستون و لذا افزایش تعداد بشقابکها بهبود بخشید. به هر حال، یکی از معایب افزایش تعداد بشقابکها افزایش زمان لازم برای تفکیک است.

۲۶-د-۱. اثر ضرایب ظرفیت و گزینش پذیری بر قدرت تفکیک

یک معادله مفید که قدرت تفکیک یک ستون را به تعداد بشقابکهای ستون، و همچنین به ضرایب ظرفیت و گزینش پذیری برای یک جفت حل شده مربوط می‌سازد می‌توان به سهولت به دست آورد. می‌توان نشان داد که برای دو حل شده A و B در شکل ۱۰-۲۶، قدرت تفکیک با معادله زیر داده می‌شود [۳].

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_B}{1 + k'_B} \right) \quad (۱۸-۲۶)$$

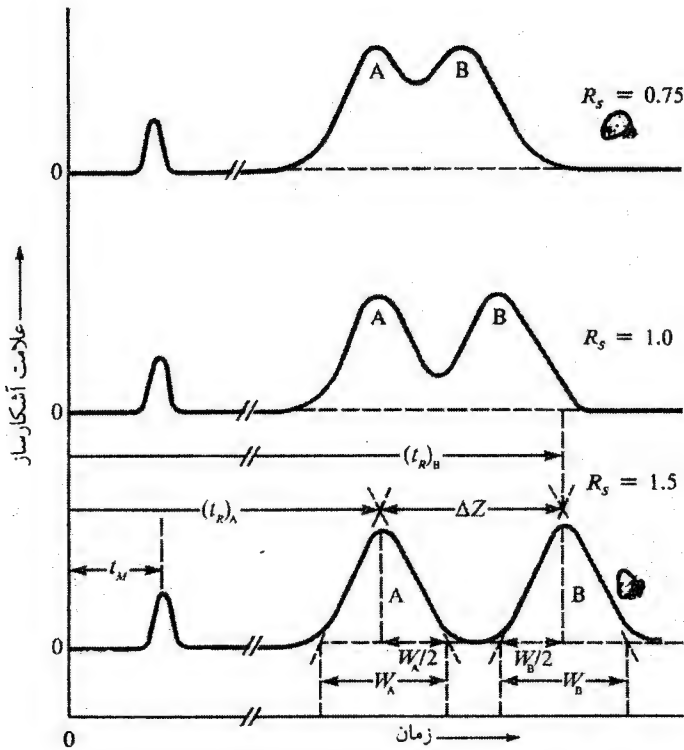
k'_B ضریب ظرفیت برای گونه با حرکت کندتر و α ضریب ظرفیت است. نوآوری این معادله تعداد بشقابکهای نظری لازم برای یک قدرت تفکیک معین را به دست می‌دهد.

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k'_B}{k'_B} \right)^2 \quad (۱۹-۲۶)$$

۲۶-د-۲. اثر قدرت تفکیک بر زمان بازداری

همان‌طور که قبلاً متذکر شدیم، هدف کروماتوگرافی بالاترین تفکیک ممکن در کوتاهترین زمان سپری شده است. متأسفانه این اهداف با هم سازگار نیستند؛ در نتیجه، یک سازش بین این دو لازم است. زمان $(t_R)_B$ لازم برای شویش دو گونه در شکل ۱۰-۲۶ با قدرت تفکیک R_s با معادله زیر داده می‌شود

$$(t_R)_B = \frac{16 R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + k'_B)^3}{(k'_B)^2} \quad (۲۰-۲۶)$$



شکل ۲۶-۱۰. جداسازی در سه قدرت تفکیک: $R_s = 2 \Delta Z / (W_A + W_B)$

که در آن u سرعت خطی فاز متحرک است.

مثال ۲۶-۱

زمان بازداری اجسام A و B به ترتیب ۱۶۴۰ و ۱۷۶۳ دقیقه در یک ستون ۳۰ سانتیمتری است. یک گونه بازداری نشده از داخل ستون در ۱۳۰ دقیقه عبور می‌کند. پهنای پیکها (در پایه) به ترتیب برای A و B ۱۱۱ و ۲۱۱ دقیقه است. موارد زیر را محاسبه کنید: (الف) قدرت تفکیک ستون را، (ب) تعداد متوسط بشقابکها در ستون را، (ج) ارتفاع بشقابک را، (د) طول ستون مورد نیاز برای کسب قدرت تفکیک ۱۵ را، و (ه) زمان لازم برای شویش ماده B در ستون طولتر را.

(الف) با به کارگیری معادله ۲۶-۱۷ داریم

$$R_s = 2(1763 - 1640) / (111 + 211) = 1.06$$

(ب) معادله ۱۴-۲۶ محاسبه N را ممکن می‌سازد

$$N = 16 \left(\frac{16740}{1711} \right)^2 = 3493 \quad \text{و} \quad N = 16 \left(\frac{17763}{1721} \right)^2 = 3397$$

$$N_{av} = (3493 + 3397) / 2 = 3445 = 3.4 \times 10^3$$

(ج)

$$H = L / N = 30.0 / 3445 = 8.7 \times 10^{-3} \text{ cm}$$

(د) با افزایش N و L تغییر قابل توجهی در k' و α حاصل نمی‌شود. بنابراین، جانشینی N_1 و N_2 در معادله ۱۹-۲۶ و تقسیم یکی از معادلات حاصل بر دیگری می‌دهد.

$$\frac{(R_s)_1}{(R_s)_2} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}}$$

که در آن زیرنویسهای ۱ و ۲ به ترتیب به ستون اولیه و ستون طولتر اشاره دارند. جانشینی مقادیر مناسب برای N_1 و $(R_s)_1$ و $(R_s)_2$ می‌دهد.

$$\frac{1.06}{1.5} = \frac{\sqrt{3445}}{\sqrt{N_2}}$$

$$N_2 = 3445 \left(\frac{1.5}{1.06} \right)^2 = 6.9 \times 10^3$$

اما

$$L = NH = 6.9 \times 10^3 \times 8.7 \times 10^{-3} = 60 \text{ cm}$$

(ه) جانشینی $(R_s)_1$ و $(R_s)_2$ در معادله ۲۶ - ۲۰ و تقسیم، می‌دهد.

$$\frac{(t_R)_1}{(t_R)_2} = \frac{(R_s)_1^2}{(R_s)_2^2} = \frac{17763}{(t_R)_2} = \frac{(1.06)^2}{(1.5)^2}$$

$$(t_R)_2 = 35 \text{ min}$$

بنابراین، برای بهبود در قدرت تفکیک، زمان جداسازی باید دو برابر شود.

۲۶. کاربردهای کروماتوگرافی

کروماتوگرافی وسیله‌ای توانمند و چند منظوره برای جداسازی گونه‌های شیمیایی خیلی مشابه

است. علاوه بر این، می‌توان از آن برای شناسایی کیفی و تعیین کمی گونه‌های جدادشده استفاده کرد.

۲۶-۱. تجزیه کیفی

کروماتوگرافی به مقیاس وسیعی برای تشخیص وجود یا عدم وجود اجزا در مخلوطهایی که حاوی تعداد محدودی از گونه‌های با ماهیت شناخته شده‌اند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مثلاً، تعداد ۳۰ یا بیشتر آمینواسید در یک پروتئین آبکافت‌شده را می‌توان با درجه معقولی از اطمینان از یک کروماتوگرام آشکارسازی کرد. از طرف دیگر، از آنجایی که یک کروماتوگرام فقط یک داده تک برای هر گونه در یک مخلوط (زمان بازداری) فراهم می‌کند، کاربرد این فن برای تجزیه کیفی نمونه‌های پیچیده با ترکیب ناشناخته محدود است. این محدودیت را به مقیاس وسیعی می‌توان با اتصال مستقیم ستون کروماتوگرافی به طیف‌سنج فواینفش، زیرقرمز و جرمی برطرف کرد. دستگاههای متصل به هم حاصل، ابزارهای توانمندی برای شناسایی اجزای در یک مخلوط پیچیده‌اند.

شایان ذکر است که گرچه یک کروماتوگرام ممکن است به شناسایی مثبت گونه‌ها در یک نمونه منجر نشود، ولی قادر است، عدم وجود یک گونه را در نمونه با اطمینان نشان دهد. بنابراین، عدم ظهور یک پیک در یک نمونه در زمان بازداری برابر با زمان بازداری یک استاندارد به دست آمده تحت شرایط یکسان، دلیلی قوی مبنی بر عدم وجود ترکیب مورد سؤال (یا وجود آن در غلظتی کمتر از حد آشکارسازی آن در زیر حداقل غلظت روش) است.

روش اتصالی یک روش تجزیه است که در آن دو فن دستگاهی با هم برای یک روش تجزیه‌ای توانمندتر متصل می‌شوند. مثلاً عبارتند از کروماتوگرافی گازی / طیف‌سنجی جرمی، کروماتوگرافی مایع / ولت‌آمپرسنجی، و پلاسمای جفت‌شده القایی طیف‌سنجی جرم.

۲۶-۲. تجزیه کمی

رشد خارق‌العاده کروماتوگرافی تا حدی مدیون سرعت، سادگی، ارزانی نسبی و کاربرد وسیع آن به عنوان یک وسیله جداسازی است. به هر حال، در صورتی که این واقعیت در نظر گرفته نمی‌شد که این فن می‌تواند اطلاعات کمی در مورد گونه‌های جدادشده نیز در اختیار بگذارد، بدون شک کاربرد آن چنین رشد گسترده‌ای پیدا نمی‌کرد.

کروماتوگرافی کمی براساس مقایسه ارتفاع یا سطح زیر پیک یک آنالیت با یک یا چند استاندارد استوار است. اگر شرایط خوب کنترل شود، هر دو پارامتر به طور خطی با غلظت تغییر می‌کند.

تجزیه‌های مبتنی بر ارتفاع پیک

ارتفاع یک پیک کروماتوگرافی به وسیله اتصال خط پایه در دو طرف پیک با یک خط مستقیم و اندازه‌گیری فاصله عمودی این خط تا پیک به دست می‌آید. این اندازه‌گیری را معمولاً می‌توان با دقت زیاد انجام داد و نتایج صحیحی به دست آورد، در صورتی‌که پهنای پیک برای نمونه و استانداردها طی زمان لازم برای به دست آوردن کروماتوگرامهای مربوط به نمونه و استاندارد با تغییرات شرایط در ستون تغییر نکند. عواملی که دقیقاً باید کنترل شوند عبارت‌اند از دمای ستون، سرعت جریان شوینده، و سرعت تزریق نمونه. علاوه بر این، دقت لازم برای جلوگیری از اضافه بار کردن ستون نیز باید به عمل آید. اثر سرعت تزریق نمونه، به‌ویژه برای پیکهای ابتدایی در یک کروماتوگرام بحرانی است. اشتباه نسبی از ۵٪ تا ۱۰٪ برای این علت در اثر تزریق با سرنگ نامتداول نیست.

تجزیه مبتنی بر سطح پیک

سطح زیر پیک مستقل از آثار پهن‌شدگی به وجود آمده توسط تغییرهایی است که در پاراگراف قبلی ذکر شدند. لذا، از این نقطه‌نظر، سطح یک پارامتر تجزیه‌ای مناسبتری در مقایسه با ارتفاع پیک است. از طرف دیگر، ارتفاع پیک آسانتر اندازه‌گیری شده و برای پیکهای باریک با صحت بیشتری تعیین می‌شود.

اغلب دستگاههای کروماتوگرافی جدید به انتگرال‌گیرهای الکترونیکی مجهزند که سطح نسبی پیکها را با دقت اندازه‌گیری می‌کنند. اگر چنین دستگاهی در دسترس نباشد، یک تخمین دستی باید انجام شود. یک روش ساده که برای پیکهای متقارن با پهنای معقول بسیار مناسب است، حاصلضرب ارتفاع پیک در پهنای آن در نصف ارتفاع است.

درجه‌بندی با استانداردها

برای اندازه‌گیری کمی با روش کروماتوگرافی، ساده‌ترین روش تهیه یک سری محلولهای استاندارد با ترکیب نزدیک به مجهول است. سپس کروماتوگرامهای مربوط به استانداردها گرفته و ارتفاع یا سطح پیک برحسب غلظت رسم می‌شود. نمودار داده‌ها باید خط مستقیمی به دست دهد که از مرکز مختصات عبور کند؛ تجزیه‌ها براساس این نمودار استوار است. استاندارد کردن مستمر برای بیشترین صحت ضروری است.

روش استاندارد درونی

بالاترین دقت برای کروماتوگرافی کمی به وسیله کاربرد استاندارد درونی حاصل می‌شود، زیرا عدم قطعیت‌های مربوط به تزریق نمونه، سرعت جریان و تغییرات در شرایط ستون به حداقل می‌رسد. در این روش، یک مقدار دقیق و اندازه‌گیری شده از یک استاندارد درونی به هر استاندارد و نمونه اضافه شده و نسبت سطح (یا ارتفاع) پیک نمونه به سطح (یا ارتفاع) پیک استاندارد

درونی به عنوان پارامتر تجزیه‌ای در نظر گرفته می‌شود. برای اینکه این روش موفق باشد، لازم است پیک استاندارد درونی از تمام پیکهای تمام اجزای در نمونه خوب جدا شود، ولی خیلی نزدیک به پیک آنالیت باشد. با کاربرد استاندارد درونی مناسب، دقت نسبی ۵٪ تا ۱٪ گزارش شده است.

۲۶. سوالات و مسائل

۱-۲۶. موارد زیر را تعریف کنید:

- (الف) شویش*
(ب) فاز متحرک
(ج) فاز ساکن*
(د) نسبت مستقیم
(ه) زمان بازداری*
(و) ضریب ظرفیت
(ز) ضریب گزینش پذیری*
(ح) ارتفاع بشقابک

۲-۲۶. متغیرهایی را که به پهن‌شدگی منطقه منجر می‌شوند نام ببرید.

۳-۲۶. تفاوت بین کروماتوگرافی گاز-مایع و مایع-مایع در چیست؟

۴-۲۶. تفاوت بین کروماتوگرافی مایع-مایع و مایع-جامد در چیست؟

۵-۲۶. یک روش برای تعیین تعداد بشقابکهای یک ستون شرح دهید.

۶-۲۶. دو روش کلی برای بهبود تفکیک دو ماده در یک ستون کروماتوگرافی نام ببرید.

۷-۲۶. داده‌های زیر مربوط به یک ستون کروماتوگرافی مایع است:

طول ستون ۲۴۷ cm

سرعت جریان ۰.۳۱۳ mL/min

۱۳۷ mL V_M

۱۶۴ mL V_S

داده‌های حاصل از یک کروماتوگرام در یک مخلوط حاوی A و B و C و D به صورت زیر است:

زمان بازداری	پهنای پیک در خط پایه (W) , min
ترکیب بازداری نشده	۳۱
A	۵۴
B	۱۳۳
C	۱۴۱
D	۲۱۶

موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) تعداد بشقابکها از هر پیک را

(ب) میانگین و انحراف استاندارد مربوط به N را

(ج) ارتفاع بشقابک ستون را

*۸-۲۶. از داده‌های مسئله ۷-۲۶ موارد زیر را برای A و B و C و D محاسبه کنید.

(الف) ضریب ظرفیت

(ب) ضریب تقسیم

*۹-۲۶. از داده‌های مسئله ۷-۲۶ موارد زیر را برای گونه‌های B و C محاسبه کنید.

(الف) قدرت تفکیک

(ب) ضریب گزینش‌پذیری

(ج) طول ستون مورد نیاز برای جداسازی دو گونه با یک تفکیک ۱٫۵

(د) زمان مورد نیاز برای جداسازی دو گونه در ستون در قسمت (ج)

*۱۰-۲۶. از داده‌های مسئله ۷-۲۶ موارد زیر را برای گونه‌های C و D محاسبه کنید:

(الف) قدرت تفکیک

(ب) طول ستون مورد نیاز برای جداسازی دو گونه با یک تفکیک ۱٫۵

*۱۱-۲۶. داده‌های زیر با کروماتوگرافی گاز-مایع در یک ستون پر شده ۴۰ سانتیمتری به دست آمده است.

ترکیب	t_R , min	$W_{1/2}$, min
هوا	۱٫۹	—
متیل سیکلو هگزان	۱۰٫۰	۰٫۷۶
متیل سیکلو هگزن	۱۰٫۹	۰٫۸۲
تولوئن	۱۳٫۴	۱٫۰۶

موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) متوسط تعداد بشقابکها از داده‌ها را

(ب) انحراف استاندارد برای متوسط در (الف) را

(ج) متوسط ارتفاع بشقابک برای ستون را

(د) ضریب ظرفیت برای هر یک از سه گونه را

*۱۲-۲۶. با مراجعه به مسئله ۱۱-۲۶ قدرت تفکیک را برای حالات زیر حساب کنید:

(الف) متیل سیکلو هگزن و متیل سیکلو هگزان

(ب) متیل سیکلو هگزن و تولوئن

(ج) متیل سیکلو هگزان و تولوئن

۱۳-۲۶. اگر یک تفکیک ۱٫۵ در جداسازی متیل سیکلو هگزان و متیل سیکلو هگزن در مسئله ۱۱-۲۶ مورد نظر باشد

(الف) چند عدد بشقابک مورد نیاز است؟

(ب) اگر از همان پرکننده استفاده شود، طول ستون چه باید باشد؟

(ج) زمان بازداری برای متیل سیکلو هگزن در ستون ۱۱-۲۶ ب چقدر است؟

* ۱۴-۲۶. اگر V_M و V_S برای ستون مسئله ۱۱-۲۶ به ترتیب ۱۹۶ و ۶۲۶ mL باشد، و پیک هوای بازداری نشده بعد از ۱۹ min ظاهر شود، محاسبه کنید:

(الف) ضریب ظرفیت برای هر ترکیب را

(ب) ضریب تقسیم برای هر ترکیب را

(ج) ضریب گزینش پذیری برای متیل سیکلو هگزان و متیل سیکلو هگزن را

* ۱۵-۲۶. از مطالعات توزیع، می‌دانیم که گونه‌های M و N ضرایب توزیع ۶۰۱ و ۶۲۰ در هگزان / آب دارند $(K = [M]_{H_2O} / [M]_{hex})$. دو گونه به وسیله شویش با هگزان در ستونی که با سیلیکاژل پر شده و حاوی آب جذب شده است جدا می‌شوند. نسبت V_S / V_M برای پرکننده ۴۲۲ ° است.

(الف) ضریب ظرفیت را برای هر حل شده حساب کنید.

(ب) ضریب گزینش پذیری را حساب کنید.

(ج) برای تفکیک ۱٫۵ چه تعداد بشقابک لازم است؟

(د) اگر ارتفاع بشقابک پرکننده $10^{-3} \times 22$ cm باشد، طول ستون مورد نیاز چقدر است؟

(ه) اگر سرعت جریان 710 cm/min به کار برده شود، زمان لازم برای شویش این دو گونه چقدر است؟

۱۶-۲۶. محاسبات مسئله ۱۵-۲۶ را با فرض $K_M = 581$ و $K_N = 620$ تکرار کنید.

مراجع

1. *Chromatography: Fundamentals and Applications of chromatography and Electrophotometric Methods, Part A Fundamentals, Part B Applications*, E. Heftmann, Ed. New York: Elsevier, 1983; P. Sewell and B. Clarke, *Chromatographic Separations*. New York: Wiley, 1988; *Chromatographic*

- Theory and Basic Principles*, J. A. Jonsson, Ed. New York: Marcel Dekker, 1987; J. C. Giddings, *Unified Separation Science*. New York: Wiley, 1991.
2. J. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*, 393.
3. D. A. Skoog and J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed., pp. 592-593. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

کاربردهای کروماتوگرافی

در این فصل چگونگی انجام جداسازیهای تجزیه‌ای با کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا را بررسی می‌کنیم.

۲۷ الف. کروماتوگرافی گاز - مایع

در کروماتوگرافی گاز - مایع (GLC) یا کروماتوگرافی گازی (GC)، اجزای یک نمونه تبخیر شده، و در نتیجه تقسیم بین یک فاز گازی متحرک و یک فاز ساکن مایع نگهداشته شده در یک ستون، جزء به جزء می‌شوند [۱ تا ۳].

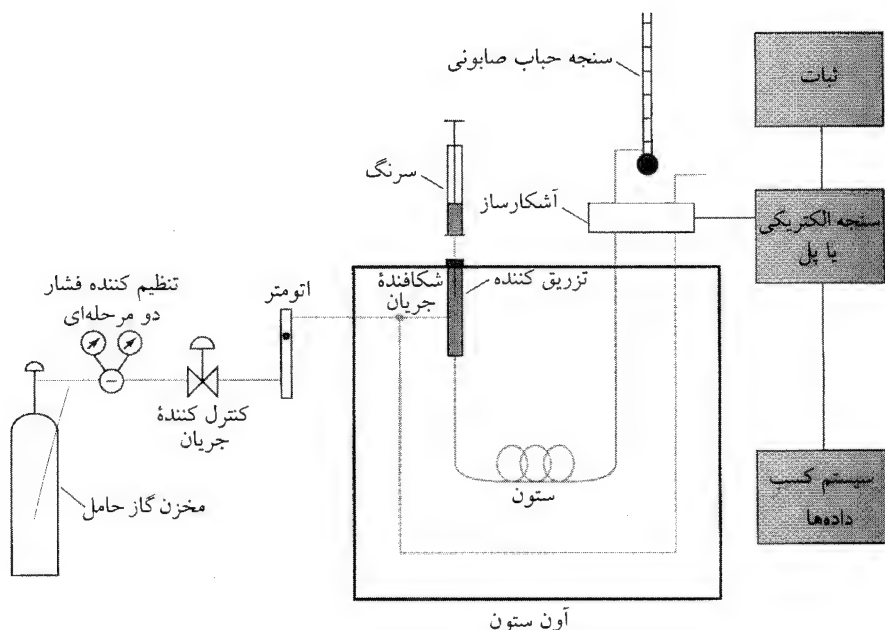
۲۷ الف - ۱. دستگاه

اجزای اساسی یک دستگاه نوعی برای انجام کروماتوگرافی گازی در شکل ۱-۲۷ نشان داده شده است و مختصراً در این بخش بررسی می‌شود.

در تمام انواع کروماتوگرافی، فازهای ساکن مایع به وسیله جذب سطحی یا پیوند شیمیایی بر روی سطوح جامد تثبیت می‌شوند.

مخزن گاز حامل

فاز متحرک گازی باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد. هلیوم متداولترین فاز متحرک است، هر چند از آرگون، نیتروژن، و هیدروژن نیز استفاده می‌شود. این گازها در مخازن تحت فشار در دسترس‌اند. تنظیم‌کننده‌های فشار شکن، اندازه‌ماها و جریان‌سنجها برای کنترل سرعت جریان گاز مورد نیازند.



شکل ۲۷-۱. شمای یک کروماتوگراف گازی

هلیم متداولترین فاز متحرک در کروماتوگرافی گاز-مایع است.

فشار در ورودی ستون معمولاً در گستره ۱۰ تا ۵۰ psi (۲ lb/in^۲ بالاتر از فشار اتاق) است که سرعت جریانهای ۲۵ تا ۵۰ ml/min را برقرار می‌کند. سرعتهای جریان اغلب با یک سنبه حباب صابونی ساده که در انتهای ستون شکل ۲۷-۱ و شکل ۲۷-۲ نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود. موقعی که یک حباب لاستیکی محتوی محلول صابون فشرده شود، یک لایه صابونی در مسیر گاز تشکیل می‌شود؛ زمان لازم برای حرکت این لایه بین دو درجه بورت اندازه‌گیری و به سرعت جریان تبدیل می‌شود.

سیستم تزریق نمونه

بازدهی ستون مستلزم آن است که نمونه اندازه مناسبی داشته باشد و به صورت «تویی» از بخار وارد شود؛ تزریق کند یا نمونه‌های با مقدار زیاد موجب پهن‌شدگی نوار و تفکیک کم می‌شود. ریز سرنجهای درجه‌بندی شده مانند آنچه که در شکل ۲۷-۳ نشان داده شده است، برای تزریق نمونه‌های مایع از درون یک دیافراگم سیلیسی یا لاستیکی یا درپوش غشایی به درون دریچه



شکل ۲۷-۲. یک جریان سنج حباب صابونی

ورود نمونه که در سرستون تعبیه شده است، به کار می‌روند. دمای دریچه ورود نمونه (شکل ۲۷-۴) معمولاً 50°C بالاتر از نقطه جوش کم‌فرارترین جزء نمونه است. برای ستونهای تجزیه‌ای پرشده معمولی، گستره اندازه نمونه از چند دهم میکرولیتر تا $20\ \mu\text{L}$ است. ستونهای مویین به نمونه‌هایی که با ضریب 100 برابر یا بیشتر کوچکترند نیاز دارند. در اینجا اغلب به یک شکافنده نمونه نیاز است تا تنها کسر مشخص کوچکی (۱ به 100 تا ۱ به 500) از نمونه تزریق شده را به ستون وارد و باقیمانده را به فاضلاب منتقل کند.

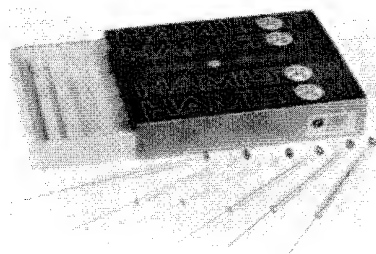
ستونهای پرشده از مزایای مقدار نمونه بیشتر، سهولت و راحتی کاربرد برخوردارند. مزایای ستونهای مویین عبارت‌اند از تفکیک بالاتر، زمان تجزیه‌ای کمتر و حساسیت بیشتر.

ستونهای پرشده

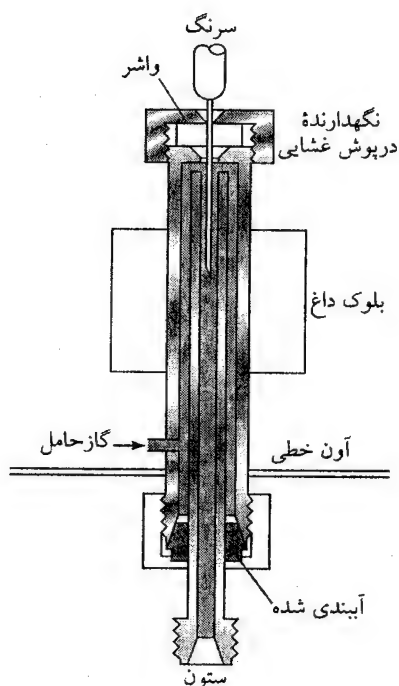
هم ستونهای پر شده و هم ستونهای لوله‌ای باز (یا مویین) در کروماتوگرافی گاز-مایع به کار می‌روند. اولی که در این بخش بحث می‌شود، می‌تواند مقادیر بیشتری از نمونه را پذیرا باشد و معمولاً کاربرد آن آسانتر است. آخری که در بخش بعدی بررسی می‌شود، به دلیل تفکیک بی‌نظیر خود از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است.

ستونهای پرشده امروزی از لوله‌های فلزی یا شیشه‌ای ساخته می‌شوند؛ طول آنها نوعاً ۲ تا ۳ m و قطر داخلی آنها ۲ تا ۴ mm است. لوله‌ها اغلب به صورت حلقه‌هایی با قطر تقریبی ۱۵ cm شکل داده می‌شوند تا دماپایی آسان در یک آن را ممکن سازند.

ماده پرکننده یا نگهدارنده برای یک ستون، فاز ساکن مایع را در جای خود به نحوی نگه می‌دارد که مساحت سطح قرار گرفته در معرض تماس با فاز متحرک حتی الامکان بزرگ



شکل ۲۷-۳. مجموعه‌ای از ریز سرنگها برای تزریق نمونه



شکل ۲۷-۴. یک دریچه گرم‌شده ورود نمونه

باشد. ماده پُرکننده جامد ایده‌آل متشکل از ذرات کوچک، یکنواخت، کروی با قدرت مکانیکی خوب و سطح ویژه حداقل $1 \text{ m}^2/\text{g}$ است. علاوه بر این، این ماده باید در دماهای بالا بی‌اثر باشد و به طور یکنواخت به وسیله فاز متحرک شود. هنوز هیچ ماده‌ای که تمام این شرایط را داشته باشد در دسترس نیست.

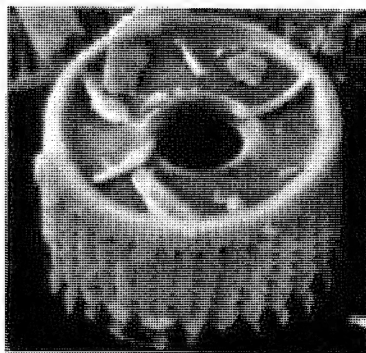
قدیمی‌ترین مواد پرکننده برای کروماتوگرافی گازی از خاکهای طبیعی دیاتومه که از اسکلت هزاران گونه گیاهان تک سلولی ساکن دریاچه‌ها و دریا‌های دیرین تشکیل شده‌اند، تهیه می‌گردند (شکل ۲۷-۵ تصویر بزرگ شده از یک دیاتومه است که با یک میکروسکوپ الکترونی پویشی به دست آمده است). این مواد پرکننده هنوز از پرکاربردترین مواد نگهدارنده‌اند و اغلب به طریق شیمیایی با دی‌متیل کلروسیلان مورد عمل قرار می‌گیرند که یک لایه سطحی از گروهی متیل در اختیار می‌گذارند. این عمل تمایل ماده پرکننده برای جذب سطحی مولکولهای قطبی را کاهش می‌دهد.

اندازه ذرات مواد پرکننده برای کروماتوگرافی گازی به طور نوعی در گستره ۶۰ تا ۸۰ میکرون (۱۷۰ تا ۲۵۰ μm یا ۸۰ تا ۱۰۰ میکرون (۱۴۹ تا ۱۷۰ μm) قرار می‌گیرد. استفاده از ذرات کوچکتر عملی نیست، زیرا افت فشار درون ستون به میزان قابل توجهی زیاد می‌شود.

در سال ۱۹۸۷ یک سازنده ستون ساخت یک ستون سیلیکاتی جوش خورده به طول ۱۳۰۰ m با بیش از دو میلیون بشقابک نظری را گزارش کرد.

ستونهای لوله‌ای - باز

ستونهای لوله‌ای باز یا موین ابتدا در دهه ۱۹۵۰، هنگامی که از بررسیهای نظری معلوم شد که چنین ستونهایی جداسازیهای را ممکن می‌سازند که از نظر سرعت و تعداد بشقابکهای نظری بی سابقه‌اند، توصیف شدند [۵]. در همان هنگام، بررسیها نشان داد که تهیه ستونهایی با ۳۰۰۰۰ بشقابک یا بیشتر عملی است. علی‌رغم این نتایج، استفاده از ستونهای موین به دلیل مشکلات مربوط به کاربرد آنها تا ۱۹۷۰ به تأخیر افتاد. اکنون این مسائل قابل حل‌اند و برخی از فروشندگان دستگاه برای استفاده روزمره تجهیزات لوله‌ای - باز را ارائه می‌کنند. ستونهای موین



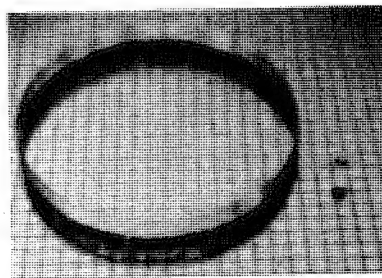
شکل ۲۷-۵. عکس دیاتومه. بزرگنمایی $\times 5000$

که معمولاً از شیشه یا سیلیکات جوش خورده ساخته می‌شوند، نوعاً قطر داخلی ۲۵٫۰ تا ۵۰ mm و طول ۲۵ تا ۵۰ m دارند. سطوح درونی آنها با لایه نازکی از فاز ساکن که ممکن است هر یک از مایعات توصیف شده در بخش ۲۷ الف-۲ باشد، پوشیده شده است.

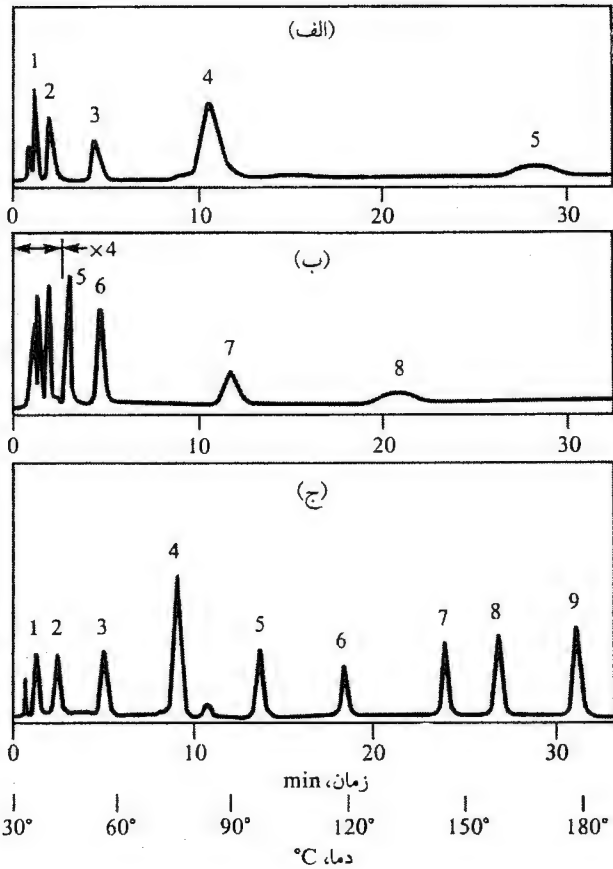
ساخت ستونهای سیلیکات جوش خورده که اخیراً پرکارترین ستونهای موئین‌اند، براساس فنون گسترش یافته برای تولید تارهای نوری قرار دارد. لوله‌های موئین سیلیکاتی که در مقایسه با همتای شیشه‌ای یا فلزی خود دارای دیواره‌های بسیار باریکتری هستند، قطرهای خارجی در حدود ۳ mm دارند. لوله‌ها با یک پوشش پلی‌ایمیدی خارجی از استحکام اضافی برخوردار می‌شوند. ستونهای حاصل کاملاً انعطاف‌پذیر و محکم‌اند و می‌توان آنها را به صورت حلقه‌هایی با قطر چند اینچ درآورد (شکل ۲۷-۶). یک مزیت مهم ستونهای سیلیکاتی جوش خورده، تمایل کم آنها به جذب سطحی مولکولهای آنالیت است.

دما پایی ستون

زمانهای بازداری تکرارپذیر، به کنترل دمای ستون در محدوده چند درجه سانتیگراد نیاز دارند. به این دلیل، ستونهای حلقه‌ای جوش خورده در یک آون دما پایی جا داده می‌شوند. دمای بهینه به نقاط جوش اجزای نمونه بستگی دارد. دمای تقریباً برابر یا کمی بیش از میانگین نقطه جوش نمونه به زمان شویش قابل قبولی منجر می‌شود (۲ تا ۳۰ دقیقه). برای نمونه‌هایی با گستره نقطه جوش وسیع، ممکن است استفاده از برنامه‌ریزی دما نیاز باشد که به وسیله آن دمای ستون به طور پیوسته یا طی مراحل در جریان جداسازی افزایش می‌یابد. بهبود یک کروماتوگرام به دست آمده در نتیجه برنامه‌ریزی دما در شکل ۲۷-۷ ج نشان داده شده است. به طور کلی، تفکیک بهینه با کمترین دما همراه است. معذالک دماهای کمتر به زمانهای شویش طولانی‌تر و بنابراین به تجزیه‌های کندتر منجر می‌شود. این اصل در شکل ۲۷-۷ نشان داده شده است.



شکل ۲۷-۶. یک ستون موئین سیلیکاتی جوش خورده ۲۵ متری



شکل ۲۷-۷. اثر دما بر روی کروماتوگرامهای گازی. (الف) تک دما در 45°C ؛ (ب) تک دما در 145°C ؛ (ج) برنامه ریزی شده در 30°C تا 180°C [۶]

آشکارسازها

وسایل آشکارسازی برای کروماتوگرافی گاز-مایع باید به سرعت به کمترین غلظتهای نمونه‌ها به محض اینکه از ستون خارج می‌شوند، پاسخ دهند. غلظت نمونه در گاز حامل در هر لحظه بیش از چند قسمت در هزار نیست و اغلب از یک تا دو مرتبه بزرگی کمتر است. علاوه بر این، زمانی که طی آن یک نوار از آشکارساز عبور می‌کند نوعاً یک ثانیه (یا کمتر) است که مستلزم این است وسیله بتواند جواب کامل خود را طی این دوره کوتاه نشان دهد.

سایر خواص مطلوب یک آشکارساز عبارت‌اند از جواب خطی، پایداری و جواب یکنواخت به گونه‌های شیمیایی بسیار متنوع، یا اینکه یک جواب قابل پیش‌بینی و گزینشی به

برنامه‌ریزی دما فنی است که در آن دمای ستون کروماتوگرافی گازی به طور پیوسته یا طی مراحل ضمن شویش افزایش داده می‌شود.

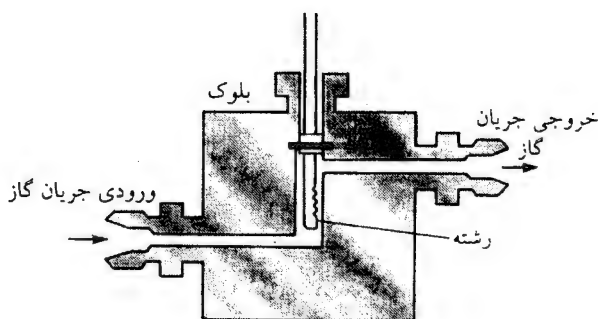
یک یا چند دسته از نمونه‌ها. هیچ آشکارساز تکی تمام این مشخصات را ندارد. بعضی از آشکارسازهای متداولتر در جدول ۱-۲۷ فهرست شده‌اند. دو مورد از پرکاربردترین آشکارسازها در بخشهای زیر بحث می‌شود.

آشکارسازهای گرماساندگی. آشکارسازهای گرماساندگی یا کاتارومتر که یکی از قدیمی‌ترین آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی بود، هنوز کاربرد زیادی دارد. این وسیله شامل یک منبع گرما داده شده به طریق الکتریکی است که دمای آن در یک توان الکتریکی ثابت به گرماساندگی گاز اطراف بستگی دارد. عنصر داغ ممکن است یک سیم نازک پلاتین، طلا یا تنگستن (شکل ۱-۲۷ را ببینید)، یا اینکه یک ترمیستور کوچک باشد. مقاومت الکتریکی این عنصر به گرماساندگی گاز بستگی دارد. آشکارسازهای دوقلو معمولاً به کار می‌روند، یکی قبل از محفظه تزریق نمونه و دیگری بلافاصله پس از ستون قرار می‌گیرد؛ یا اینکه جریان گاز مانند شکل ۱-۲۷ شکافته می‌شود. آشکارسازها در دو بازوی یک مدار پل ساده به نحوی وارد می‌شوند که گرماساندگی حامل جذب می‌شوند. علاوه بر این، آثار تغییرات دما، فشار و توان الکتریکی به حداقل می‌رسد. گرماساندگی هلیوم و هیدروژن تقریباً شش تا ده برابر بیشتر از ترکیبات آلی است. بنابراین، حتی مقادیر کم گونه‌های آلی موجب کاهش نسبتاً زیادی در گرماساندگی سیال خروجی از ستون می‌شود که به افزایش قابل ملاحظه‌ای در دمای آشکارساز منجر می‌گردد. آشکارسازی به وسیله گرماساندگی با گازهای حاملی که رسانندگی آنها بسیار مشابه اجزای نمونه است، رضایت‌بخش نیست.

مزایای آشکارساز گرماساندگی عبارت‌اند از سادگی آن، گستره دینامیکی خطی بزرگ آن (حدود ۵ مرتبه بزرگی)، جواب عمومی آن به گونه‌های آلی و معدنی و مشخصه ناتخریبی آن که

جدول ۱-۲۷ برخی از آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی

نوع	حد آشکارسازی نوعی
گرماساندگی	۴۰۰ pg/mL
یونشی شعله‌ای	۲ pg/s
الکترون‌گیر اندازی	۵ fg/s
IR تبدیل فوری	۰٫۲-۴۰ ng
طیف‌سنج جرمی	۰٫۲۵-۱۰۰ pg



شکل ۲۷-۸. یک آشکارساز گرماساندگی نوعی

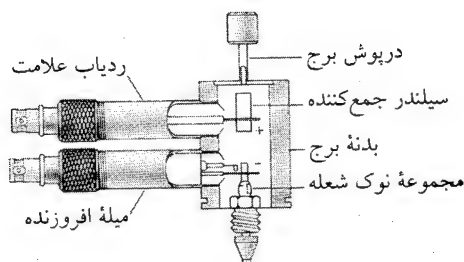
جمع‌آوری نمونه را پس از آشکارسازی ممکن می‌سازد. محدودیت مهم کاتارومتر حساسیت نسبتاً کم آن است (حامل 10^{-9} g/mL). حساسیت سایر آشکارسازها 10^4 تا 10^7 برابر بیشتر است.

روشهای متصل به هم قابلیت‌های جداسازی کروماتوگرافی را با قابلیت‌های آشکارسازی کیفی و کمی روشهای الکتریکی یا طیفی جفت می‌کنند.

آشکارساز یونش شعله‌ای. آشکارسازهای یونش شعله‌ای شاید پرکاربردترین آشکارساز از میان تمام آشکارسازها برای کروماتوگرافی گازی باشند. این وسایل براساس این حقیقت استوارند که اغلب ترکیبات آلی هنگامی که در یک شعله داغ گرماکافت می‌شوند، حد واسطه‌ای یونی تولید می‌کنند که الکتریسیته را از میان شعله هدایت می‌نماید. هیدروژن به عنوان گاز حامل با این آشکارساز به کار برده می‌شود و شوینده با اکسیژن مخلوط و در یک مشعل مجهز به یک زوج الکترود سوزانده می‌شود (شکل ۲۷-۹ را ببینید). آشکارسازی شامل نظارت رسانندگی محصولات احتراق است. آشکارساز یونشی حساسیت زیاد (10^{-13} g/mL)، جواب خطی بزرگ و نطفه کمی نشان می‌دهد. این آشکارساز همچنین مقاوم و کاربرد آن آسان است. یک عیب آشکارساز یونشی آن است که نمونه را تخریب می‌کند.

آشکارسازهای گزینشی

شوئیده خارج شده از ستونهای کروماتوگرافی اغلب به طور پیوسته با فنون گزینشی طیف‌بینی یا الکتروشیمیایی نظارت می‌شود. روشهای به اصطلاح متصل به هم حاصل (مثلاً GC-MS و GC-IR) ابزار قدرتمندی برای شناسایی اجزای مخلوطها در اختیار شیمیدان قرار می‌دهند [۷].



شکل ۲۷-۹. یک آشکارساز یونش شعله‌ای

عمولاً این روشها برای ذخیره اطلاعات طیفی یا الکتروشیمیایی هر یک از اجزای شنویده از ستون، به حافظه‌های کامپیوتری بزرگ نیاز دارند.

۲۲ الف - ۲. فازهای مایع برای کروماتوگرافی گاز - مایع

خواص مطلوب برای فاز مایع تثبیت شده در ستون کروماتوگرافی گاز-مایع عبارتند از: (۱) فرّاریت کم (به طور ایده‌آل، نقطه جوش مایع باید 100°C بالاتر از حداکثر دمای عملکرد ستون باشد)؛ (۲) پایداری گرمایی؛ (۳) بی‌اثر بودن شیمیایی؛ (۴) مشخصات حلال به طوری که مقادیر k' و α (بخشهای ۲۶ ب- ۴ و ۲۶ ب- ۵) برای حل شده‌های مورد تفکیک در گستره مناسبی قرار گیرد.

صدها مایع به عنوان فاز ساکن در توسعه کروماتوگرافی گاز-مایع پیشنهاد شده‌اند. تاکنون فقط تعدادی، شاید یک دوجین یا کمتر، برای اکثر کاربردها مناسب‌اند. انتخاب صحیح این مایعات اغلب برای موفقیت یک جداسازی مهم است. برای این انتخاب راهنماهای کیفی موجودند، اما در نهایت بهترین فاز ساکن فقط در آزمایشگاه تعیین می‌شود.

زمان بازداری برای یک آنالیت روی یک ستون به نسبت توزیع آن بستگی دارد (معادله ۲۶-۱) که خود به طبیعت شیمیایی فاز ساکن مایع وابسته است. به وضوح، اگر قرار است مایع ساکن تثبیت شده در کروماتوگرافی گاز-مایع مفید واقع شود، باید نسبتهای توزیع متفاوتی برای اجزای نمونه مختلف ایجاد کند. علاوه بر این، این نسبتهای توزیع نباید بینهایت بزرگ یا بینهایت کوچک باشند، زیرا اولی به زمانهای بازداری بسیار طولانی و دومی به زمانهای بازداری آنچنان کوتاهی منجر شود که جداسازیها ناکامل‌اند.

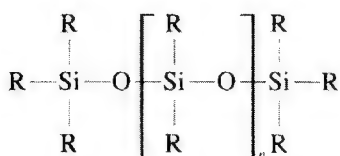
برای داشتن یک زمان بازداری قابل قبول در ستون، آنالیت باید با فاز ساکن تا اندازه‌ای سازگاری (انحلالپذیری) نشان دهد. در اینجا، اصل «هر چیز همجنس خود را حل می‌کند» اعمال می‌شود که در آن «همجنس» به قطبیت آنالیت و مایع تثبیت شده اشاره دارد. قطبیت، اثر میدان

قطبیت گروههای عاملی آلی متداول به ترتیب افزایش عبارت‌اند از: هیدروکربنهای آلیفاتیک > اولفینها > هیدروکربنهای آروماتیک > هالیدها > سولفیدها > اترها > ترکیبات نیترو > استرها > آلدهیدها > کتونها > الکها > آمینها > سولفونها > سولفوکسیدها > آمیدها > کربوکسیلیک اسیدها > آب.

الکتریکی در مجاورت بلاواسطه یک مولکول است و با گشتاور دوقطبی گونه اندازه‌گیری می‌شود. فازهای ساکن قطبی، گروههای عاملی مانند $-OH$ ، $-CO$ ، $-CN$ دارند. فازهای ساکن از نوع هیدروکربنی و دی‌آکیل سیلوکسانها غیرقطبی‌اند، در حالی که، فازهای پلی‌استری بسیار قطبی‌اند. آنالیت‌های قطبی عبارت‌اند از الکها، اسیدها و آمینها؛ مواد حل‌شده با قطبیت متوسط عبارت‌اند از اترها، کتونها و آلدهیدها. هیدروکربنهای سیرشده غیرقطبی‌اند. به طور کلی، قطبیت فاز ساکن باید با قطبیت اجزای نمونه جور باشد. هنگامی که جوربودن مناسب باشد، ترتیب شویش به وسیله نقطه جوش شوینده‌ها تعیین می‌شوند.

پرکاربردترین فازهای ساکن برای هم ستونهای پرشده و هم ستونهای لوله‌ای باز در کروماتوگرافی گازی به ترتیب افزایش قطبیت در جدول ۲۷-۲ فهرست شده است. این شش مایع احتمالاً می‌توانند جداسازیهای مناسبی را برای ۹۰٪ یا بیشتر از نمونه‌هایی که دانشور با آنها مواجه است فراهم کنند.

پنج مورد از مایعات فهرست‌شده در جدول ۲۷-۲ پلی‌دی‌متیل سیلوکسانها هستند که ساختار عمومی زیر را دارند.

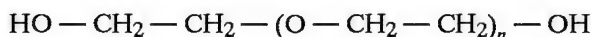


در اولین مورد از این پلی دی‌متیل سیلوکسانها، گروههای $-R$ همگی $-CH_3$ اند که مایع نسبتاً غیرقطبی را تولید می‌کنند. در سایر پلی سیلوکسانهای نشان داده شده در جدول، کسری از گروههای متیل با گروههای عاملی مانند فنیل ($-C_6H_5$)، سیانوپروپیل ($-C_3H_6CN$) و تری‌فلوروپروپیل ($-C_3H_6CF_3$) جایگزین شده است. درصد نوع در هر حالت، مقدار استخلاف گروههای نام‌برده به جای گروههای متیل روی اسکلت پلی‌سیلوکسان را به دست می‌دهد. بنابراین، مثلاً فنیل-پلی‌دی‌متیل سیلوکسان ۵٪، یک حلقه فنیلی دارد که با تعدادی از اتمهای سیلیسیم در بسیار تا ۵٪ پیوند یافته است. این استخلافها قطبیت مایعات را تا درجات متفاوتی افزایش می‌دهند.

جدول ۲۷-۲ بعضی از فازهای ساکن مایع متداول برای کروماتوگرافی گاز-مایع

فاز ساکن	نام تجاری متداول	دمای ماکسیمم °C	کاربردهای متداول
پلی دی متیل سیلوکسان	OV-۱، SE-۳۰	۳۵۰	هدف عمومی فاز غیر قطبی، هیدروکربنها؛ آروماتیکهای چند هسته‌ای؛ داروها؛ استروئیدها؛ PCBs
۵٪ فنیل - پلی دی متیل سیلوکسان	OV-۳، SE-۵۲	۳۵۰	استرهای متیل اسیدهای چرب؛ آلکالوئیدها؛ داروها، ترکیبات هالوژن دار
۵۰٪ فنیل - پلی دی متیل سیلوکسان	OV-۱۷	۲۵۰	داروها، استروئیدها؛ آفت کشها؛ گلیکولها
۵۰٪ تری فلوئوروپروپیل - پلی دی متیل سیلوکسان	OV-۲۱۰	۲۰۰	آروماتیکهای کلردار؛ نیترو آروماتیکها؛ بنزینهای با استخلاف آلکیلی
پلی اتیلن گلیکول	کربوواکس ۲۰ M	۲۵۰	اسیدهای آزاد؛ الکها؛ اتراها؛ روغنهای اساسی، گلیکولها
۵۰٪ سیانوپروپیل - پلی دی متیل سیلوکسان	OV-۲۷۵	۲۴۰	اسیدهای چرب چند عاملی سیر نشده؛ اسیدهای روزین؛ اسیدهای آزاد؛ الکها

پنجمین قلم در جدول ۲۷-۲ یک پلی اتیلن گلیکول با ساختار زیر است.

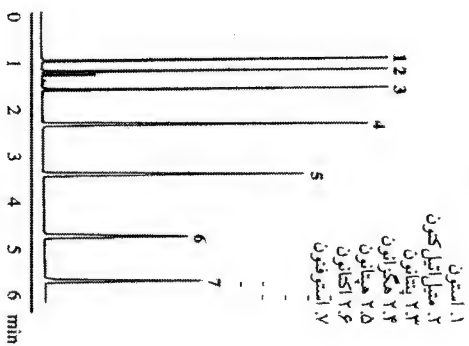


این جسم برای جداسازی گونه‌های قطبی کاربرد گسترده‌ای دارد. کاربردهای نوعی فازهای فهرست شده در جدول ۲۷-۲ برای ستونهای لوله‌ای باز در شکل ۲۷-۱۰ نشان داده شده است.

۲۷ الف - ۳. کاربردهای کروماتوگرافی گاز - مایع

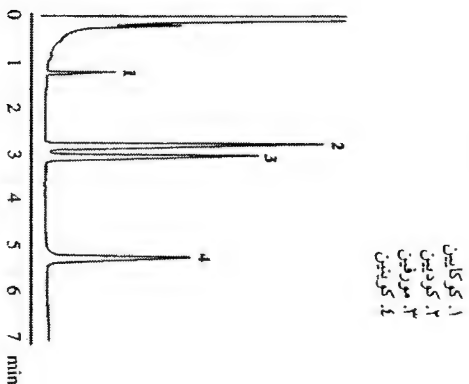
کروماتوگرافی گاز-مایع برای گونه‌هایی که به میزان قابل ملاحظه‌ای فزایند و در دماهای تا چند صد درجه سلسیوس پایدار گرمایی دارند کاربرد دارد. تعداد بیشماری از ترکیبات مورد علاقه بشر این کیفیتها را دارند. در نتیجه، کروماتوگرافی گازی به طور گسترده‌ای برای جداسازی و تعیین اجزای انواع نمونه‌های متفاوت به کار برده شده است. کروماتوگرامهای مربوط به تعدادی از این کاربردها در شکل ۲۷-۱۰ نشان داده شده است.

کونها



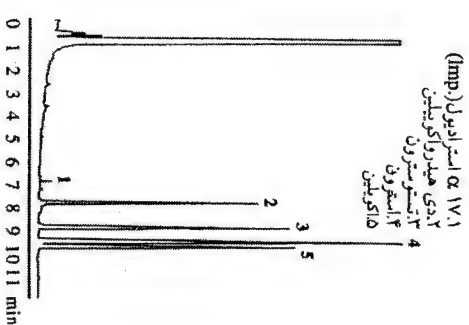
ستون: $30\text{ m} \times 0.53\text{ mm I.D.}$
پوشش: DB ۱, $1/5\text{ }\mu\text{m}$
دما: 120°C تا 260°C
با سرعت: 1°C/min (FID)
سرعت جریان: 1 mL/min ، هلیوم، 2°C
(الف)

آلکانوئیدها



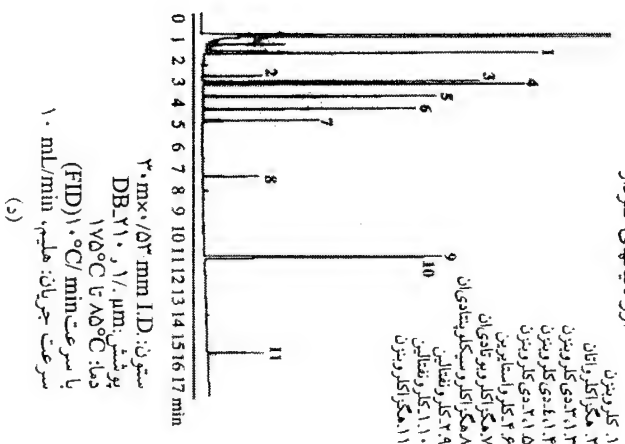
ستون: $10\text{ m} \times 0.53\text{ mm I.D.}$
پوشش: DB 5, $1/5\text{ }\mu\text{m}$
دما: 70°C تا 200°C
با سرعت: 1°C/min (FID)
سرعت جریان: 1 mL/min ، هلیوم، 2°C
(ب)

استروئیدها

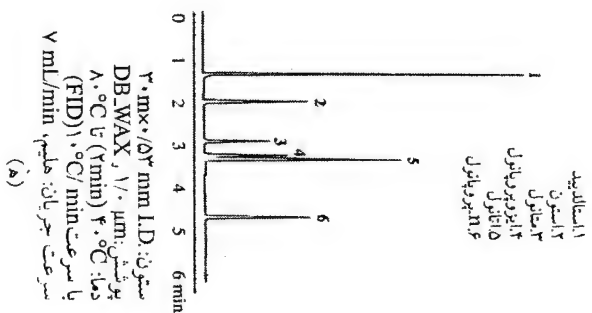


ستون: $30\text{ m} \times 0.53\text{ mm I.D.}$
پوشش: DB ۱۷, $1/0\text{ }\mu\text{m}$
دما: 70°C تا 200°C
با سرعت: 1°C/min (FID)
سرعت جریان: 1 mL/min ، هلیوم، 2°C
(ج)

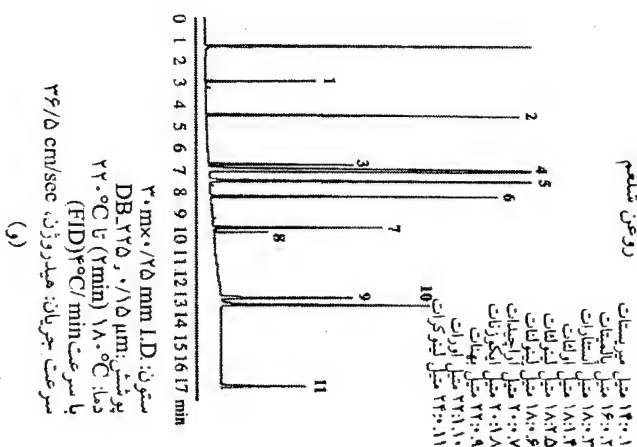
آروماتیکهای کلردار



الکهای خن



روغن شلغم



شکل ۲۷-۱۰. کروماتوگرامهای نوعی از سنتوهای لوله‌ای باز اندوخته شده با (الف) پلی دی متیل سیلوکسان، (ب) ۵٪ فنیل پلی دی متیل سیلوکسان، (ج) ۵۰٪ فنیل پلی دی متیل سیلوکسان، (د) ۵۰٪ تری فلورو پروپیل پلی دی متیل سیلوکسان، (ه) پلی اتیلن گلیکول، و (و) ۵۰٪ سیانو پروپیل پلی دی متیل سیلوکسان

۲۷ ب. کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا

ستونهای کروماتوگرافی - مایع اولیه، لوله‌های شیشه‌ای با قطرهای تقریبی ۱۰ تا ۵۰ mm بودند که ذرات جامد فاز ساکن را با طولهای ۵۰ - ۵۰۰ cm نگه می‌داشتند. برای اطمینان از برقراری سرعت جریانهای منطقی، اندازه ذرات جامد را بزرگتر از ۱۵۰ تا ۲۰۰ μm نگه می‌داشتند؛ حتی در این صورت نیز سرعت جریانها در بهترین حالت، چند دهم میلی‌لیتر بر دقیقه بود. تلاشهای انجام‌شده به منظور سرعت بخشیدن به این روش کلاسیک با کاربرد خلأ یا فشار مؤثر واقع نشد، زیرا افزایش سرعت جریانها با افزایش در ارتفاع بشقابکها و کاهش بازدهی ستون همراه بود.

در ابتدای توسعه کروماتوگرافی مایع مشخص شد که کاهش چشمگیر ارتفاع بشقابکها می‌تواند با کاهش اندازه ذرات پرکننده همراه باشد. مع‌هذا، تا اواخر دهه ۱۹۶۰ فن‌آوری تولید و استفاده از مواد پرکننده با قطرهای بسیار کوچک ۵ تا ۱۰ μm هنوز ابداع نشده بود. این فن‌آوری به دستگاههای پیچیده‌ای نیاز داشت که با دستگاههای ساده ماقبل آنها تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشتند. نام کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) اغلب به این منظور به کار می‌رود که این روشهای جدیدتر را از روشهای قبلی که هنوز برای مقاصد تهیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند متمایز سازد [۸ تا ۱۱].

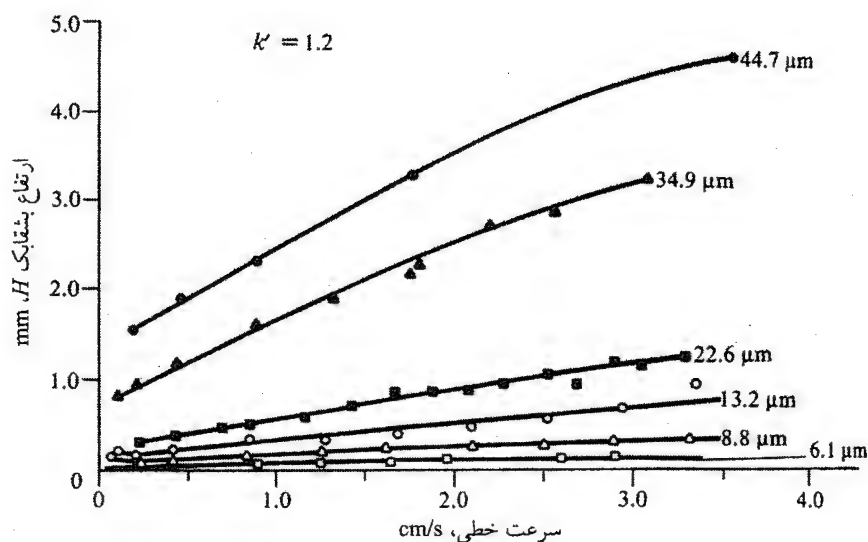
بازدهی بهبود یافته ستون که می‌تواند با ذرات کوچکتر به دست آید در شکل ۲۷-۱۱ نشان داده شده است. جالب توجه است که در هیچ‌یک از این نمودارها نقطه مینیم نشان داده شده در شکل ۲۶-۹ الف ملاحظه نمی‌شود. دلیل این تفاوت آن است که نفوذ در مایعات خیلی کمتر از گازهاست؛ در نتیجه، اثر آن بر روی ارتفاع بشقابکها فقط در سرعت جریانهای خیلی کم مشاهده می‌شود.

۲۷ ب-۱. دستگاه

برای دستیابی به سرعت جریانهای منطقی با مواد پرکننده به ابعاد ۳ تا ۱۰ μm که در کروماتوگرافی مایع جدید متداول‌اند، به فشارهای پمپ چند صد اتمسفر نیاز است. در نتیجه استفاده از این فشارهای بالا، تجهیزات کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا به میزان قابل ملاحظه‌ای پیچیده‌تر و گرانتر از تجهیزاتی است که در دیگر انواع کروماتوگرافی با آنها سر و کار داریم. نموداری نوعی از اجزای مهم یک دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا در شکل ۲۷-۱۲ نشان داده شده است.

مخازن فاز متحرک و سیستمهای کنترل حلال

دستگاه جدید HPLC به یک یا چند مخزن شیشه‌ای و یا فولاد زنگ‌زن مجهز است که هر یک محتوی ۵۰۰ mL یا بیشتر از حلال است. این مخازن اغلب به منظور خروج گازهای حل‌شده و

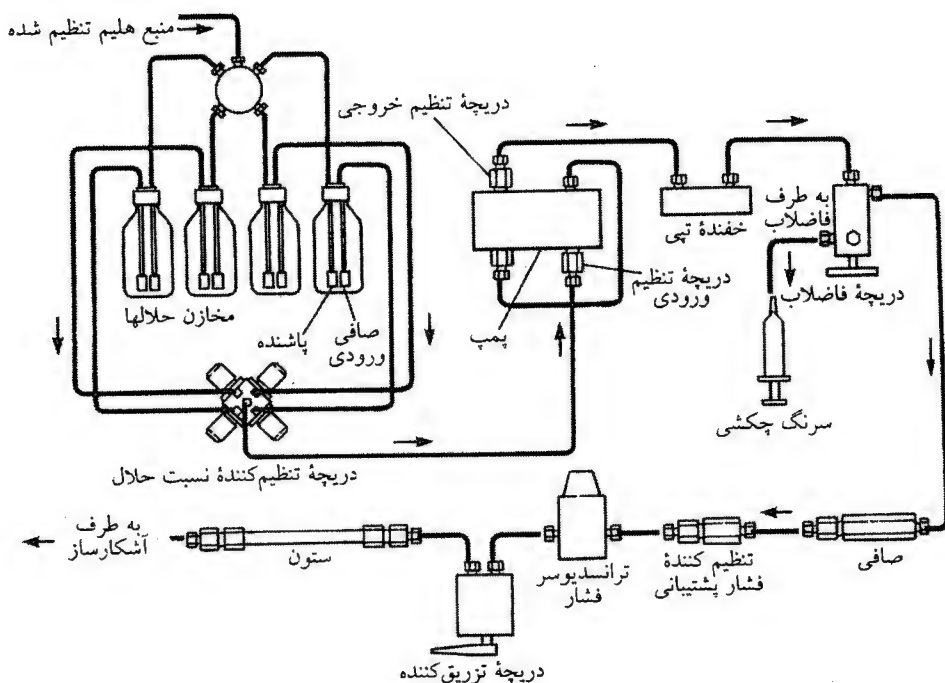


شکل ۲۷-۱۱. اثر اندازه ذرات پرکننده و سرعت جریان بر ارتفاع بشقابک در کروماتوگرافی مایع. ابعاد ستون: ۲۴ mm × ۳۰ cm، ماده حل شده: N، N-دی اتیل -n-آمینوآزوبنزن. فاز متحرک: مخلوط هگزان، متیلن کلرید، ایزو پروپیل الکل [۱۲]

گرد و غبار از مایعات به وسایلی مجهزند. اولی در ستون حباب ایجاد می کند و در نتیجه موجب پهن شدگی نوار می شود؛ به علاوه، هم حبابها و هم گرد و غبار در عملکرد آشکارساز تداخل می کنند. گاززداها ممکن است شامل یک سیستم پمپ خلأ، یک سیستم تقطیر، وسیله ای برای گرمادادن و همزدن، یا همان طور که در شکل ۲۷-۱۲ نشان داده شده است، یک سیستم برای پاشش باشند که در آن گازهای حل شده به وسیله حبابهای ریز یک گازی اثری که در فاز متحرک انحلالپذیر نیست خارج می شوند.

پاشش فرایندی است که در آن گازهای حل شده به وسیله حبابهای یک گاز بی اثر و نامحلول از حلال خارج می شوند.

شویش با یک حلال تک با ترکیب ثابت را تک توانی می نامند. در شویش شیبی، دو (یا گاه چند) سیستم حلال که قطبیت آنها تفاوت قابل ملاحظه ای با یکدیگر دارد، به کار برده می شود. نسبت دو حلال به طریق برنامه ریزی شده ای، گاه به طور پیوسته و گاه طی مراحل تغییر داده می شود. همان طور که برنامه ریزی دما به کروماتوگرافی گازی کمک می کند، شویش شیبی



شکل ۱۲-۲۷. نمای یک دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا

کارایی جداسازی را بهبود می‌بخشد. دستگاه‌های جدید کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا اغلب به شیرهای تناسبی مجهزند که مایعات را از دو یا چند مخزن با سرعت‌هایی که به طور پیوسته تغییر می‌کنند وارد می‌سازند (شکل ۱۲-۲۷).

شویش تک توانی در HPLC روشی است که در آن ترکیب حلال ثابت باقی می‌ماند.

شویش شیبی در HPLC روشی است که در آن ترکیب حلال به طور پیوسته یا طی مراحل تغییر داده می‌شود.

سیستم‌های پمپ‌کننده

نیازمندیهای پمپ‌های کروماتوگرافی مایع سخت‌اند و عبارت‌اند از: (۱) تولید فشارهای تا $6000 \text{ psi (lb/in}^2\text{)}$; (۲) خروجی عاری از تب؛ (۳) سرعت جریان‌هایی در گستره 10 mL/min تا 1000 mL/min ; (۴) تکرارپذیری جریان از 5% نسبی یا بهتر؛ و (۵) مقاومت در برابر خوردگی به وسیله انواع حلالها.

باید توجه کرد که فشارهای زیاد تولیدشده به وسیله پمپهای کروماتوگرافی مایع خطر انفجار ندارند، زیرا مایعات خیلی تراکم پذیر نیستند. بنابراین، گسستگی در یک جزء فقط موجب نشت حلال می شود. مطمئن شوید که چنین نشتی خطر آتش سوزی به همراه نداشته باشد.

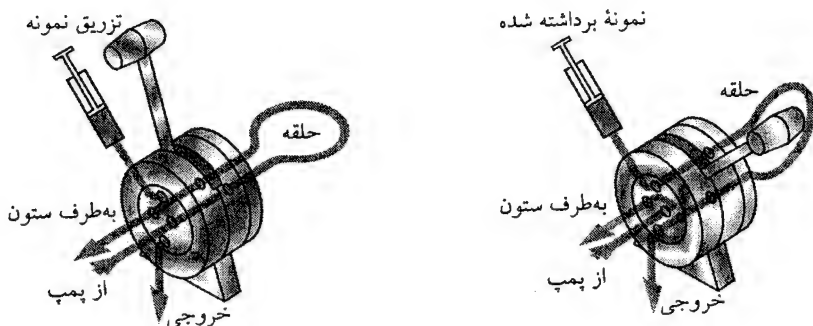
سیستمهای تزریق نمونه

پرکاربردترین روش وارد کردن نمونه در کروماتوگرافی مایع مبتنی بر حلقه های نمونه بردار است که در شکل ۲۷-۱۳ نشان داده شده است. این وسایل اغلب یک قسمت کامل از دستگاه کروماتوگرافی مایع جدیدند و حلقه های تعویض پذیری دارند که انتخاب اندازه نمونه را در گستره از ۵ تا ۵۰۰ μL ممکن می سازند. تکرار پذیری تزریقها با یک حلقه نمونه بردار نوعی چند دهم درصد نسبی است.

ستونهای تجزیه ای

طول اکثر ستونهای کروماتوگرافی مایع در گستره ۱۰ تا ۳۰ cm است. معمولاً، ستونها راست هستند و هرگاه به طولهای بیشتری نیاز باشد، با متصل کردن دو یا چند ستون به یکدیگر این کار انجام می شود. قطر داخلی ستونهای مایع اغلب ۴ تا ۱۰ mm، اندازه متداول ذرات مواد پرکننده ۳، ۵ و ۱۰ μm است. شاید، در حال حاضر، متداولترین ستون برای استفاده ستونی است که طول آن ۲۵ cm، قطر داخلی آن ۴.۶ mm و با ذرات ۵ μm پر شده است. ستونهایی از این نوع شامل ۴۰۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ بشقابک است.

اخیراً سازندگان؛ ستونهای پرسرعت با عملکرد بالایی تولید کرده اند که در مقایسه با ستونهای تشریح شده قبلی ابعاد کوچکتری دارند [۱۴ تا ۱۶]. چنین ستونهایی ممکن است قطرهای داخلی در گستره ۱ تا ۴.۶ mm داشته و با ذرات ۳ تا ۵ μm پر شده باشند. اغلب، طول



شکل ۲۷-۱۳. یک حلقه نمونه بردار برای کروماتوگرافی مایع

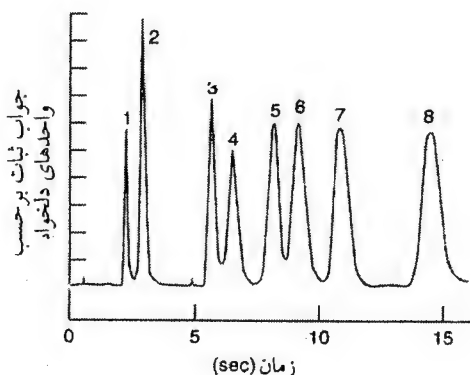
آنها کوتاه و در حدود ۳ تا ۷٫۵ cm است. چنین ستونهایی تا متر / بشقابک ۱۰۰۰۰۰ دارند و از مزایای سرعت و مصرف حداقل حلال برخوردارند. خاصیت اخیر از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است، زیرا حلالهای بسیار خالصی که برای کروماتوگرافی مایع مورد نیازند و پس از استفاده دور ریخته می‌شوند بسیار گران‌اند. سرعتی که در آن یک جداسازی می‌تواند روی این نوع ستون انجام شود در شکل ۲۷-۱۴ نشان داده شده است. در اینجا، هشت جزء از انواع مختلف، در حدود ۱۵۵ جداسازی شده است. طول ستون ۴ cm، قطر داخلی آن ۴ mm و با ذرات ۳ μm پر شده است.

ستونهای محافظ

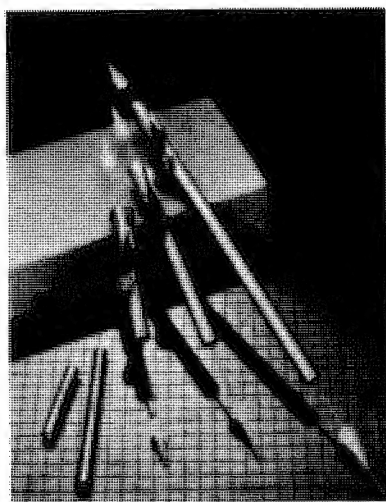
اغلب یک ستون محافظ کوتاه قبل از ستون تجزیه‌ای قرار می‌گیرد تا عمر ستون تجزیه‌ای را با حذف مواد ذره‌ای و آلاینده‌ها از حلالها افزایش دهد. علاوه بر این، در کروماتوگرافی مایع-مایع، ستون محافظ برای سیرکردن فاز متحرک با فاز ساکن به کار می‌رود، به طوری که اتلاف این حلال از ستون تجزیه‌ای به حداقل برسد. ترکیب مواد پرکننده ستون محافظ باید مشابه ستون تجزیه‌ای باشد؛ اما اندازه ذرات معمولاً بزرگتر است تا افت فشار به حداقل برسد.

دمای ستون

برای بسیاری از کاربردها، به کنترل دقیق دمای ستون نیازی نیست و ستونها در دمای اتاق به کار برده می‌شوند. به هر حال، اغلب، با ثابت نگه داشتن دماهای ستون تا چند دهم درجه سلسیوس،



شکل ۲۷-۱۴. جداسازی تک توانی سریع، ابعاد ستون: طول ۴ cm i.d.؛ ۴ cm؛ پرکننده: اسپریسورب ۳ μm؛ فاز متحرک: ۱٪ اتیل استات در *n*-هگزان. ترکیبات: (۱) *p*-زایلن، (۲) آبنسول، (۳) بنزیل استات، (۴) دی‌اکتیل فتالات، (۵) دی‌پنتیل فتالات، (۶) دی‌بوتیل فتالات، (۷) دی‌پروپیل فتالات، (۸) دی‌اتیل فتالات [۱۷]



سه ستون HPLC

کروماتوگرامهای بهتری حاصل می شود. اکثر دستگاههای تجاری جدید، هم اکنون به گرمکنهای ستونی مجهزند که دماهای ستون را تا چند دهم درجه، از دمای اتاق تا 150°C کنترل می کنند. همچنین ستونها ممکن است به منظور کنترل دقیق دما به ژاکتهای آبی که از یک حمام با دمای ثابت تغذیه می شوند، مجهز باشند.

آشکارسازها

برای کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا هیچ سیستم آشکارساز عمومی با حساسیت زیاد، مانند آنچه که برای کروماتوگرافی گازی در دسترس است، موجود نیست. بنابراین، سیستم به کار رفته به ماهیت نمونه بستگی دارد. بعضی از آشکارسازهای متداول و خواص آنها در جدول ۳-۲۷ فهرست شده است.

پرکاربردترین آشکارساز برای کروماتوگرافی مایع براساس جذب تابش فرابنفش یا مرئی قرار دارد شکل (۲۷-۱۵ رابینیند). نورسنجها و طیف نورسنجهایی که به ویژه برای استفاده با ستونهای کروماتوگرافی طراحی شده اند از منابع تجاری در دسترس اند. اولی، اغلب از خطوط ۲۵۴ و ۲۸۰ nm یک منبع نوری جیوه استفاده می کند، زیرا بسیاری از گروههای عاملی آلی در این ناحیه جذب دارند. منابع دوتریم یا رشته تنگستن با صافیهای تداخلی نیز وسیله ساده ای را برای آشکارسازی گونه های جاذب فراهم می کنند. بعضی از دستگاههای جدید به چرخهای صافی مجهزند که شامل چند صافی تداخلی است که می تواند به سرعت در جای خود قرار گیرد.

جدول ۲۷-۳ عملکرد آشکارسازهای HPLC

آشکارساز HPLC	دسترسی تجاری	LOD جرمی (آشکارسازهای تجاری) الف	LOD جرمی (بهترین حالت) ب
جذبی	بله ج	۱ ng تا ۱۰۰ pg	۱ pg
فلوئورسانی	بله ج	۱ تا ۱۰ pg	۱۰ fg
الکتروشیمیایی	بله ج	۱ ng تا ۱۰ pg	۱۰۰ fg
ضریب شکست	بله	۱ μg تا ۱۰۰ ng	۱۰ ng
رسانندگی	بله	۱ ng تا ۵۰۰ pg	۵۰۰ ng
طیف بینی جرمی	بله	۱ ng تا ۱۰۰ pg	۱ pg
FT-IR	بله	۱ μg	۱۰۰ ng
پراکندگی نور	بله	۱۰ μg	۵۰۰ ng
فعالیت نوری	خیر	—	۱ ng
گزینش عنصر	خیر	—	۱۰ ng
فوتو یونش	خیر	—	۱ pg تا ۱ ng

(الف) LOD (حد آشکارسازی) جرمی برای جرم تزریق شده‌ای که علامتی معادل پنج برابر نوفه σ به دست می‌دهد با استفاده از وزن مولی 200 g/mol ، حجم تزریقی $10 \mu\text{L}$ برای HPLC معمولی یا $1 \mu\text{L}$ برای HPLC با ستونهای میکرو محاسبه می‌شود.

(ب) تعریف همانند مورد (الف)، اما حجم تزریقی معمولاً کمتر است.

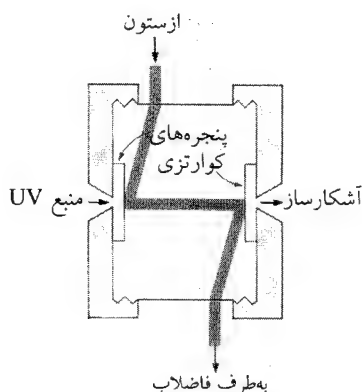
(ج) برای HPLC با ستونهای میکرو نیز به طور تجاری در دسترس است.

آشکارسازهای طیف نورسنجی به میزان قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با نورسنجها چند کاره ترند و همچنین به طور وسیعی در دستگاههای با عملکرد بالا استفاده می‌شوند.

آشکارساز دیگری که کاربرد قابل توجهی یافته است براساس تغییر در ضریب شکست حلال که به وسیله مولکولهای آنالیت ایجاد می‌شود؛ استوار است. برخلاف اکثر آشکارسازهای دیگری که در جدول ۲۷-۳ فهرست شده‌اند، شناساگر ضریب شکست به جای گزینشی بودن، عمومی است و به وجود همه ترکیبات حل شده جواب می‌دهد.

۲۷ ب - ۲. کروماتوگرافی تقسیمی با عملکرد بالا

کروماتوگرافی تقسیمی بیشترین کاربرد را در مقایسه با سایر روشهای کروماتوگرافی مایع دارد. این فن را می‌توان به کروماتوگرافی مایع - مایع و فاز مایع پیوندشده نیز تقسیم کرد. تفاوت بین این دو، در روشی است که به وسیله آن فاز ساکن بر روی ذرات تکیه گاه مواد پرکننده نگه داشته



شکل ۲۷-۱۵. یک آشکارساز UV برای HPLC

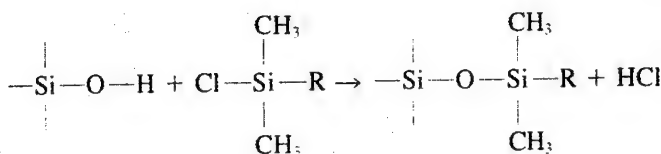
می‌شود. در کروماتوگرافی مایع-مایع، بازداری به وسیله جذب سطحی فیزیکی صورت می‌گیرد، در حالی که در فاز پیوندی پیوندهای کووالانسی درگیرند. کروماتوگرافی تقسیمی اولیه منحصر از نوع مایع-مایع بود؛ اما در حال حاضر، روشهای فاز پیوندی برتری دارند و جداسازیهای مایع-مایع به کاربردهای خاص معینی محدود می‌شوند.

در کروماتوگرافی تقسیمی مایع-مایع، فاز ساکن حلالی است که به وسیله جذب سطحی فیزیکی روی سطح ذرات پرکننده در جای خود نگه داشته می‌شود.

در کروماتوگرافی تقسیمی مایع-فاز پیوندی، فاز ساکن یک گونه آلی است که با پیوندهای شیمیایی به سطح ذرات پرکننده متصل شده است.

پرکننده‌های فاز پیوندی

اکثر مواد پرکننده فاز پیوندی به وسیله واکنش یک کلرو سیلان آلی با گروههای OH- که روی سطح ذرات سیلیس توسط آبکافت در هیدروکلریک اسید رقیق و داغ تشکیل می‌شوند، تهیه می‌گردند. محصول یک سیلوکسان آلی است. واکنش برای چنین مکان SiOH روی سطح یک ذره را می‌توان به صورت زیر نوشت



که R اغلب یک زنجیر راست گروه اکتیل - یا اکتیل دسیل است. سایر گروههای عاملی آلی که به سطوح سیلیس پیوند شده‌اند عبارت‌اند از آمینهای آلیفاتیک، اترها و نیتریلها و همچنین هیدروکربنهای آروماتیک. بنابراین، قطبهای متنوعی برای فاز ساکن پیوندی در دسترس است. مواد پرکننده فاز پیوندی در مقایسه با فازهای ساکن نگهداشته‌شده به طریق فیزیکی، از مزیت پایداری بسیار بیشتری برخوردارند. با دومی، به دلیل اینکه فاز ساکن به تدریج در فاز متحرک حل می‌شود، به پوشش مجدد متناوب سطوح جامد نیاز است. علاوه بر این، شویش شیبی با مواد پرکننده مایع - مایع عملی نیست، زیرا مجدداً مایع تثبیت شده به‌کندی در فاز متحرک حل می‌شود. عیب اصلی مواد پرکننده فاز پیوندی، ظرفیت نمونه تا اندازه‌ای محدود آنهاست.

مواد پرکننده فاز نرمال و معکوس

با دو نوع کروماتوگرافی تقسیمی سروکار داریم. کار اولیه در کروماتوگرافی مایع براساس فازهای ساکن شدیداً قطبی مانند تری‌اتیلن‌گلیکول یا آب و یک حلال نسبتاً غیرقطبی مانند هگزان یا *n*-پروپیل‌اتر که به عنوان فاز متحرک به کار می‌رفتند قرار داشت. بنا به دلایل تاریخی، امروزه این نوع کروماتوگرافی، کروماتوگرافی فاز - نرمال نامیده می‌شود.

در کروماتوگرافی فاز معکوس، فاز ساکن غیرقطبی و اغلب یک هیدروکربن و فاز متحرک یک حلال نسبتاً قطبی (مانند آب، متانول یا استونیتریل) است [۱۹]. در کروماتوگرافی فاز نرمال، جزء با کمترین قطبیت ابتدا شوییده می‌شود؛ بنابراین افزایش قطبیت فاز متحرک زمان شویش را کاهش می‌دهد. در مقابل، در روش فاز - معکوس، قطبی‌ترین جزء ابتدا شوییده می‌شود و افزایش قطبیت فاز متحرک زمان شویش را افزایش می‌دهد.

در کروماتوگرافی تقسیمی فاز - نرمال، فاز ساکن قطبی و فاز متحرک غیرقطبی است. در کروماتوگرافی تقسیمی فاز - معکوس، قطبیت این فازها برعکس است.

در کروماتوگرافی فاز - نرمال، آنالیت با حداقل قطبیت ابتدا شوییده می‌شود. در کروماتوگرافی فاز - معکوس، آنالیت با کمترین قطبیت در آخر شوییده می‌شود.

تخمین زده می‌شود که در حال حاضر بیش از سه چهارم جداسازیهای HPLC با پرکننده‌های اکتیل - یا اکتادسیل سیلوکسان پیوندی فاز معکوس انجام می‌شود. در چنین مواردی، گروههای هیدروکربنی با زنجیر طولی به موازات یکدیگر و عمود بر سطح ذره مرتب می‌شوند که یک سطح هیدروکربنی، غیرقطبی با ساختار برس مانند را در اختیار می‌گذارند. فاز متحرک مورد

استفاده با این پرکننده‌ها اغلب محلول آبی محتوی غلظت‌های مختلفی از حلالهایی مانند متانول، استونیتریل یا تتراهیدروفوران است.

انتخاب فازهای متحرک و ساکن

کروماتوگرافی تقسیمی موفقیت آمیز به توازن مناسب نیروهای بین مولکولی سه عامل درگیر در فرایند جداسازی، یعنی حل شده، فاز متحرک و فاز ساکن نیاز دارد. این نیروهای بین مولکولی به طور کیفی بر حسب قطبیت نسبی که هر یک از سه واکنش دهنده دارد، توصیف می‌شوند (برای قطبیت‌های نسبی گروه‌های عاملی آلی یادداشت حاشیه صفحه ... را ببینید).

به عنوان یک قاعده، اکثر جداسازیهای کروماتوگرافی به وسیله جوربودن قطبیت آنالیت با قطبیت فاز ساکن حاصل می‌شود؛ لذا فاز متحرکی که قطبیت بسیار متفاوتی دارد به کار می‌رود. این روش کار معمولاً موفقتر از روشی است که در آن قطبیت آنالیت و فاز متحرک جورند اما با قطبیت فاز ساکن تفاوت دارند؛ در این حالت، اغلب فاز ساکن نمی‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی برای اجزای نمونه رقابت کند. بنابراین، زمان بازداری برای کاربردهای عملی خیلی کوتاه است. در حد دیگر، موقعیت طوری است که قطبیت آنالیت و فاز ساکن شباهت خیلی زیادی دارد؛ در این حالت زمانهای بازداری به طور غیرعادی زیاد می‌شوند.

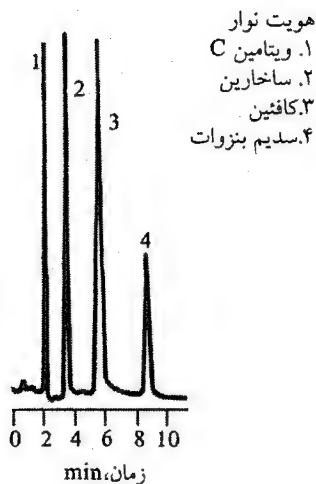
در کروماتوگرافی جذب سطحی، گونه‌های آنالیت بر روی سطح مواد پرکننده قطبی جذب می‌شوند.

کاربردها

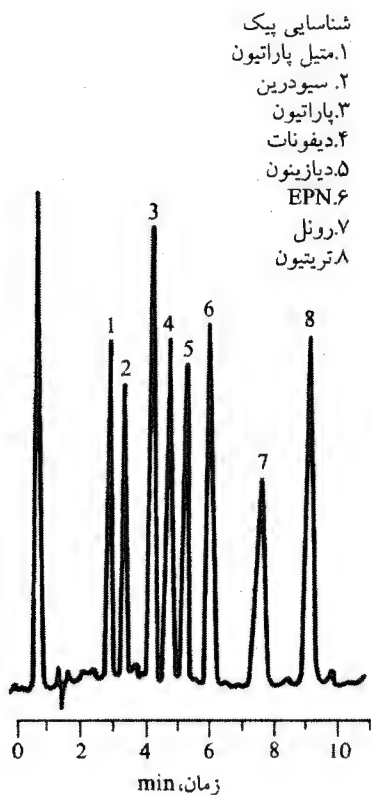
کاربردهای نوعی کروماتوگرافی تقسیمی فاز پیوندی در شکل‌های ۱۶-۲۷ و ۱۷-۲۷ نشان داده شده است. تنوع نمونه‌هایی که این فن برای آنها اعمال‌پذیر است نیز در جدول ۴-۲۷ نشان داده شده است.

جدول ۴-۲۷ کاربردهای نوعی کروماتوگرافی تقسیمی با عملکرد بالا

رشته	مخلوط‌های نوعی
دارویی	آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای مسکن، استروئیدها، ضد دردها
زیست‌شیمیایی	آمینواسیدها، پروتئین‌ها، کربوهیدرات‌ها، لیپیدها
محصولات غذایی	شیرین‌کننده‌های مصنوعی، ضداکسنده‌ها، افلاتوکسین‌ها، افزودنی‌ها
مواد شیمیایی صنعتی	آروماتیک‌های متراکم، پاک‌کننده‌ها، مواد منفجره، رنگها
آلاینده‌ها	آفت‌کشها، علف‌کشها، فنولها، PCBs
شیمی مواد سمی	داروها، مواد سمی، الکل خون، مواد مخدر
داروهای بالینی	اسیدهای صفراوی، متابولیت‌های دارویی، استخراج‌های اوره، استروژنها



شکل ۲۷-۱۶. کروماتوگرام فاز پیوندی
 مایع برای افزودنیهای نوشابه شیرین.
 پرکننده: پرکننده سیانوی قطبی. شویش تک
 توانی با آب ۹۴٪ / HOAC ۶٪



شکل ۲۷-۱۷. کروماتوگرام فاز پیوندی
 مایع حشره کشهای فسفات آلومینی. پرکننده: C8
 غیرقطبی. شویش شیبی: H₂O
 ۶۷٪ / CH₃OH / ۳۳٪
 ۸۰٪ / CH₃OH / ۲۰٪

۲۷ ب - ۳. کروماتوگرافی جذب سطحی با عملکرد بالا

تمام کارهای اولیه در کروماتوگرافی براساس جذب سطحی گونه‌های آنالیت بر روی سطح یک جامد قرار داشت، روشی که در آن فاز ساکن، سطح یک جامد قطبی بسیار ریز است. با چنین مواد پرکننده‌ای، آنالیت با فاز متحرک برای مکانهای روی سطوح مواد پرکننده رقابت می‌کند و بازداری در نتیجه نیروهای جذب سطحی صورت می‌گیرد.

فازهای ساکن و متحرک

سیلیس و آلومین بسیار ریز تنها فازهای ساکنی‌اند که برای کروماتوگرافی جذب سطحی کاربرد زیادی دارند. سیلیس به دلیل ظرفیت نمونه بیشتر و گستره وسیعتر شکل‌های استفاده آن، برای اکثر کاربردها (اما نه همه آنها) ترجیح داده می‌شود. مشخصات جذب سطحی دو ماده به موازات یکدیگر است. برای هر دو، زمان بازداری با افزایش قطبیت آنالیت طولانی‌تر می‌شود. در کروماتوگرافی جذب سطحی، تنها متغیری که بر ضریب تقسیم آنالیتها اثر می‌کند ترکیب فاز متحرک است (بر عکس کروماتوگرافی تقسیمی که قطبیت فاز ساکن نیز می‌تواند تغییر داده شود). خوشبختانه تغییرات بسیار زیاد در بازداری و بنابراین در تفکیک با تغییرات در سیستم حلال همراه است و فقط به‌ندرت یک فاز متحرک مناسب غیرقابل دستیابی است.

کاربردهای کروماتوگرافی جذب سطحی

در حال حاضر، HPLC مایع - جامد برای جداسازی ترکیبات آلی نسبتاً غیرقطبی نامحلول در آب با وزن مولکولی کمتر از حدود ۵۰۰۰ به‌طور وسیعی مورد استفاده واقع می‌شود. قدرت منحصر به فرد کروماتوگرافی جذب سطحی، توانایی آن برای جداسازی مخلوطهای ایزومری مانند مشتقات بنزن استخلافی در موقعیت متا و پاراست.

۲۷ ب - ۴. کروماتوگرافی تعویض یون با عملکرد بالا

در بخش ۲۵ ب بعضی از کاربرد رزینهای تعویض یونی را برای جداسازیهای تجزیه‌ای شرح دادیم. علاوه بر این، این مواد به عنوان فاز ساکن برای کروماتوگرافی مایع مفیدند، جایی که برای جداسازی گونه‌های باردار به کار می‌روند [۲۰ تا ۲۲]. در اکثر موارد، از اندازه‌گیریهای رسانندگی برای آشکارسازی شوینده‌ها استفاده می‌شود.

در حال حاضر دو نوع کروماتوگرافی یونی براساس فرونشاننده و تک‌ستونی مورد استفاده قرار می‌گیرد. تفاوت آنها در روش به کار رفته برای جلوگیری از تداخل رسانندگی الکترولیت شوینده، با اندازه‌گیری رسانندگی آنالیتهاست.

کروماتوگرافی یونی بر اساس فروشنانده

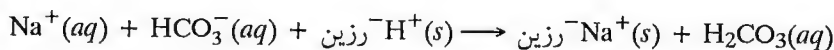
آشکارسازهای رسانندگی بسیاری از خواص آشکارساز ایده‌آل را دارند. این آشکارسازها می‌توانند بسیار حساس باشند، برای گونه‌های باردار عمومی‌اند و به عنوان یک قاعده کلی، به طریق قابل پیش‌بینی به تغییرات غلظت جواب می‌دهند. علاوه بر این، کار با چنین آشکارسازهایی ساده است، ساخت و نگهداری آنها ارزان است، به سادگی کوچک ساخته می‌شوند و به سرویس طولانی و بدون مشکل نیاز دارند. تنها محدودیت کاربرد آشکارسازهای رسانندگی که کاربرد عمومی آنها را برای کروماتوگرافی یونی تا اواسط دهه ۱۹۷۰ به تأخیر انداخت به غلظتهای زیاد الکترولیت مورد نیاز برای شویش اکثر یونهای آنالیت در یک زمان معقول مربوط بود. در نتیجه، رسانندگی اجزای فاز متحرک تمایل دارند تا رسانندگی یونهای آنالیت را بپوشانند و لذا به میزان زیادی حساسیت آشکارساز را کاهش دهد.

در سال ۱۹۷۵، مسئله ناشی رسانش زیاد شوینده‌ها با واردکردن یک ستون فروشنانده شوینده که بلافاصله پس از ستون تبادل یونی قرار می‌گرفت، حل شد [۲۳]. ستون فروشنانده با یک رزین تبادل یونی ثانوی پر می‌شود که به طور مؤثری یونهای حلال شوینده را بدون متأثرکردن رسانندگی یونهای آنالیت به یک گونه مولکولی با یونش محدود تبدیل می‌کند. مثلاً، هنگامی که کاتیونها جداسازی و اندازه‌گیری می‌شوند، هیدروکلریک اسید به عنوان واکنشگر شوینده انتخاب می‌شود و ستون فروشنانده یک رزین تبادل آنیونی در شکل هیدروکسیدی است. محصول واکنش بین شوینده و فروشنانده، آب است:



کاتیونهای آنالیت به وسیله این ستون دوم بازداري نمی‌شوند.

برای جداسازی آنیونها، مواد پرکننده فروشنانده به شکل اسیدی یک رزین تبادل کاتیونی است و سدیم بی‌کربنات یا کربنات عامل شوینده است. واکنش در فروشنانده چنین است



کربنیک اسید عمدتاً تفکیک نشده، سهم قابل ملاحظه‌ای در رسانندگی ندارد.

کروماتوگرافی یونی تک ستونی

اخیراً، تجهیزاتی برای کروماتوگرافی یونی به طور تجاری در دسترس قرار گرفته است که در آنها هیچ ستون فروشنانده‌ای مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. این روش به تفاوت‌های کوچک در رسانندگی بین یونهای نمونه شوینده و یونهای شوینده غالب بستگی دارد. برای تقویت این تفاوت‌ها، تبادلگرهای با

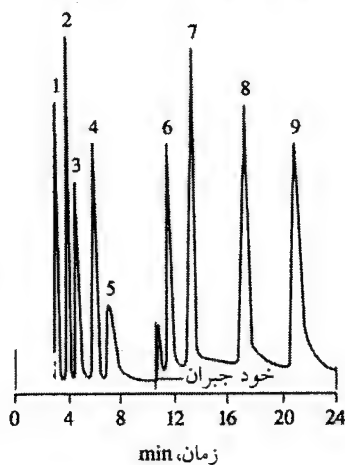
ظرفیت کم که شویش با محلولهای شوینده رقیق را ممکن می سازند، به کار برده می شوند. علاوه بر این، شوینده‌هایی که رسانایی هم‌ارز آنها پایین است، انتخاب می شوند [۲۴ و ۲۵]. کروماتوگرافی یونی تک ستونی از این مزیت برخوردار است که به تجهیزات خاص برای فرونشاندگی نیازی ندارد. مع‌ذالک، این روش در مقایسه با روشهای با ستون فرونشانده، برای اندازه‌گیری آنیونها تا اندازه‌ای حساسیت کمتری دارد.

کاربردها

دو کاربرد کروماتوگرافی یونی مبتنی بر ستون فرونشانده و آشکارسازی رسانایی سنجی در شکل‌های ۱۸-۲۷ و ۱۹-۲۷ نشان داده شده است. در هر مورد، یونها با غلظتهایی در گستره قسمت در میلیون موجود بودند. این روش به‌ویژه برای تجزیه آنیونی مهم است.

۲۷ ب-۵. کروماتوگرافی اندازه‌طردي با عملکرد بالا

کروماتوگرافی اندازه‌طردي یا ژلی جدیدترین روش کروماتوگرافی مایع است. این یک فن توانمند است که به‌ویژه برای گونه‌های با وزن مولکولی بالا به کار گرفته می شود [۲۹].

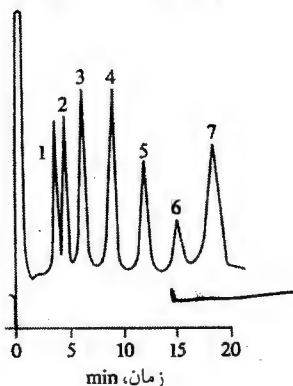


ppm

۰/۵	۱. Li^+
۲	۲. Na^+
۳	۳. NH_4^+
۳	۴. K^+
۳۰	۵. مورفولین
۱۰	۶. سیکلوهگزیل آمین
۱	۷. Mg^{2+}
۲	۸. Ca^{2+}
۱۰	۹. Sr^{2+}

شکل ۱۸-۲۷. کروماتوگرام یونی مخلوطی از کاتیونها

۲ ppm	SiO ₃ ²⁻ ۱
۰/۴ ppm	F ⁻ ۲
۱ ppm	فرمات ۳
۲ ppm	Cl ⁻ ۴
۲ ppm	NO ₃ ⁻ ۵
۲ ppm	Br ⁻ ۶
۴ ppm	NO ₂ ⁻ ۷

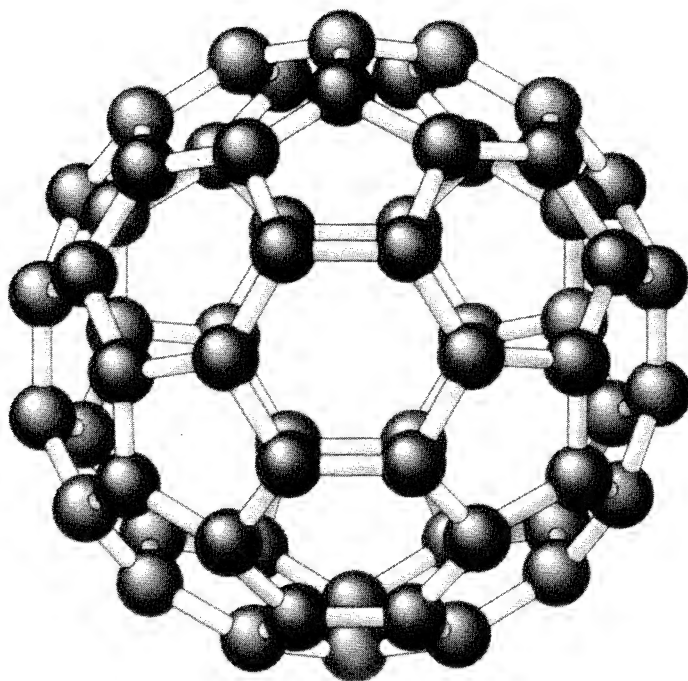


شکل ۲۷-۱۹. کروماتوگرام یونی مخلوطی از آنیونها

نکته ۲۷-۱

توپهای باکی: جداسازی فولرنها با روش کروماتوگرافی
 عقیده ما درباره ماهیت ماده اغلب عمیقاً متأثر از اکتشافات تصادفی است. در سالهای اخیر که هیچ رویدادی به اندازه کشف شانس مولکول C₆₀ با شکل توپ فوتبال، در سال ۱۹۸۵ مورد توجه جامعه علمی و عمومی قرار نگرفته است. این مولکول که در شکل ۲۷-الف نشان داده شده است، هموزاده آن C₇₀ و مولکولهای مشابه دیگری که از ۱۹۸۵ به بعد کشف شدند، فولرنها یا متداولتر، توپهای باکی نامیده می شوند [۲۶]. این ترکیبات به افتخار معمار مشهور آر. باکمینستر فولر^۱ به این نام خوانده می شوند که بسیاری از گنبد های متشکل از سطوح هندسی را که ساختار شش وجهی / پنج وجهی مانند توپهای باکی داشتند، طراحی کرد. از زمان کشف آنها، هزاران گروه از پژوهشگران سراسر دنیا خواص شیمیایی و فیزیکی مختلفی از این مولکولهای بسیار پایدار را مطالعه کرده اند. این ترکیبات سومین شکل از چند شکلی کربن علاوه بر گرافیت و الماس را به نمایش می گذارند.

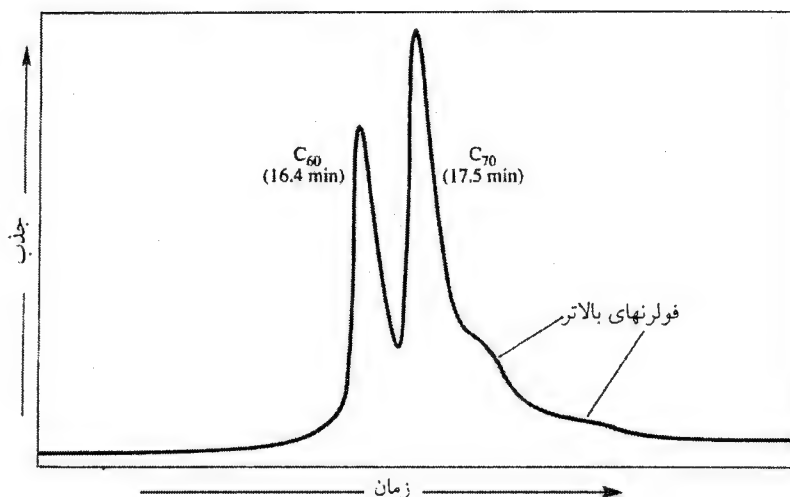
تهیه توپهای باکی تقریباً ساده است. هنگامی که یک قوس جریان متناوب بین دو الکترود کربن در یک جو هلیوم گذرا برقرار شود، دوره جمع آوری شده از C₆₀ و C₇₀ غنی



شکل ۲۷-الف. فولرن باکمینستر، C_{60}

است. هرچند، تهیه آسان است، جداسازی و خالص‌سازی بیش از چند میلی‌گرم C_{60} خسته‌کننده و پرهزینه است. اخیراً، مشاهده شده است که مقادیر نسبتاً زیادی از توپهای باکی را می‌توان با کروماتوگرافی اندازه‌طردي جداسازی کرد [۲۷ و ۲۸]. فولرنها را از دوده تهیه‌شده به طریق بالا استخراج و به یک ستون اولترا-استیراژل به ابعاد $30 \text{ cm} \times 19 \text{ mm}$ و با قطر اولترااستیراژل 500 \AA تزریق می‌کنند و از تولوئن به عنوان فاز متحرک و از آشکارسازی مرئی / UV به دنبال جداسازی استفاده می‌کنند. یک کروماتوگرام نوعی در شکل ۲۷-ب نشان داده شده است. پیکها در کروماتوگرام با هویت و زمانهای بازداری آنها مشخص شده است.

توجه داشته باشید که C_{60} قبل از C_{70} و فولرنهای بالاتر، شوییده می‌شود. این برخلاف چیزی است که انتظار داریم؛ کوچکترین مولکول، C_{60} ، باید قویتر از C_{70} و فولرنهای بالاتر بازداری شود. پیشنهاد شده است که برهم‌کنش بین مولکولهای حل‌شده و ژل، به جای در منافذ ژل، بر روی سطح آن انجام می‌گیرد. از آنجا که C_{70} و فولرنهای بالاتر مساحت سطح بزرگتری در مقایسه با C_{60} دارند، فولرنهای بالاتر روی سطح ژل



شکل ۲۷-ب. جداسازی فولرها

قویتر نگه داشته شده و بنابراین پس از C_{60} شوییده می شوند. با استفاده از دستگاههای خودگردان، این روش جداسازی را می توان برای تهیه چند گرم C_{60} با خلوص ۹۹٫۸٪ از ۵ تا ۱۰ g از مخلوط C_{60} تا C_{70} در یک زمان بیست و چهار ساعتی به کار برد. سپس این مقادیر C_{60} را می توان برای تهیه و مطالعه خواص شیمیایی و فیزیکی مشتقات این شکل جالب و غیرعادی کربن مورد استفاده قرار داد.

مثلاً، C_{60} با فلزات قلیایی، ترکیبات استوکیومتری تشکیل می دهد که فرمول عمومی M_3C_{60} را دارند، که در آن M، پتاسیم، روییدیم یا سزیم است. پژوهشگران دریافته اند که این ترکیبات در دماهای زیر ۳۰ K ابر رسانايند. در آینده، این ترکیبات یا ترکیبات مشابه ممکن است به راهیابی به ابر رساناهای فرا دمای کاربردی کمک کنند که به انقلابی در صنایع الکتریکی، الکترونیکی و ارتباطات از راه دور و به صرفه جویی زیادی در انرژی منجر می شود.

پرکننده ها

مواد پرکننده برای کروماتوگرافی اندازه طردی از ذرات کوچک ($\sim 10 \mu m$) سیلیس یا بسیار حاوی شبکه ای از منافذ یکنواخت تشکیل شده اند که مولکولهای ماده حل شده و حلال می توانند به درون آنها نفوذ کنند. مولکولها به طور مؤثری در منافذ گیر می افتند و از جریان فاز متحرک خارج می شوند. متوسط زمان توقف مولکولهای آنالیت به اندازه مؤثر آنها بستگی دارد.

مولکولهایی که به طور قابل ملاحظه‌ای از متوسط اندازه منفذ ماده پرکننده بزرگترند طرد می‌شوند و بنابراین بازداری نمی‌شوند؛ یعنی با سرعت فاز متحرک در ستون حرکت می‌کنند. مولکولهایی که خیلی از منافذ کوچکترند می‌توانند به داخل منافذ نفوذ کنند و بنابراین برای بیشترین زمان محبوس شوند؛ اینها آخرین گونه‌هایی‌اند که شوییده می‌شوند. بین این دو نهایت، مولکولهایی با اندازه متوسط قرار دارند که متوسط نفوذ آنها در منافذ مواد پرکننده به قطر آنها بستگی دارد. جزء به جزء شدنی که در این گروه اتفاق می‌افتد مستقیماً به اندازه مولکولی و تا حدی به شکل مولکولی وابسته است. توجه داشته باشید که جداسازیهای اندازه طردی با دیگر روشهای کروماتوگرافی از این نظر تفاوت دارند که هیچ برهم‌کنش شیمیایی یا فیزیکی بین آنالیتها و فاز ساکن درگیر نیست. در حقیقت، هر کوششی برای جلوگیری از وقوع چنین برهم‌کنشهایی به عمل می‌آید، زیرا این برهم‌کنشها به کاهش بازدادی ستون منجر می‌شوند.

در کروماتوگرافی اندازه طردی، جزء به جزء شدن مبتنی بر اندازه مولکولی است.

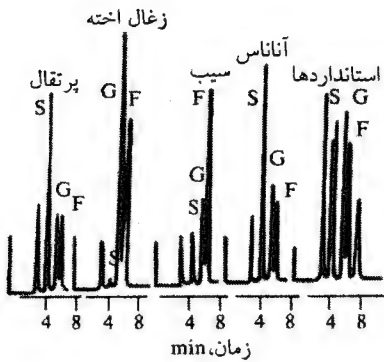
مواد پرکننده اندازه طردی زیادی در بازار موجود است. بعضی برای استفاده با فازهای متحرک آبی، آبدوست‌اند؛ بقیه آبگریزند و با حلالهای آلی غیرقطبی به کار می‌روند. کروماتوگرافی مبتنی بر مواد پرکننده آبدوست را گاهی ژل صافی می‌نامند، در حالی که فنون مبتنی بر مواد پرکننده آبگریز ژل تراوایی نام دارند. برای هر دو نوع مواد پرکننده، منافذ با قطرهای متنوع در دسترس است. معمولاً، یک ماده پرکننده معین، یک گستره ۲ تا ۲۵ ده برابر از وزن مولکولی را در خود جای می‌دهد. متوسط وزن مولکولی مناسب برای یک ماده پرکننده داده شده ممکن است به کوچکی چند صد و یا به بزرگی چند میلیون باشد.

ژل صافی نوعی کروماتوگرافی اندازه طردی است که در آن ماده پرکننده آبدوست است. ژل صافی برای جداسازی گونه‌های قطبی به کار می‌رود.

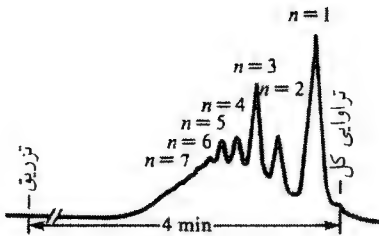
ژل تراوایی نوعی کروماتوگرافی اندازه طردی است که در آن ماده پرکننده آبگریز است. ژل تراوایی برای جداسازی گونه‌های غیرقطبی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کاربردها

کاربردهای نوعی کروماتوگرافی اندازه طردی در شکلهای ۲۷-۲۰ و ۲۷-۲۱ نشان داده شده است. در اولی، یک ماده پرکننده آبدوست برای طرد وزنه‌های مولکولی بزرگتر از ۱۰۰۰ به کار رفت. کروماتوگرام شکل ۲۷-۲۱ با یک ماده پرکننده آبگریز در آن تتراهیدروفوران شوییده بود،



شکل ۲۷-۲۰. کروماتوگرام ژل صافی برای گلوکوز (G)، فروکتوز (F)، و ساکاروز (S) در آب میوه کنسروی



شکل ۲۷-۲۱. جداسازی ژل تراوایی اجزای یک رزین اپوکسی

به دست آمد. نمونه یک رزین اپوکسی تجارتي بود که هر واحد تکپار در آن وزن مولکولی ۲۸۰ را داشت ($n =$ تعداد واحدهای تکپار).

کاربرد مهم دیگر کروماتوگرافی اندازه پردی، اندازه گیری سریع وزن مولکولی یا توزیع وزن مولکولی بسپارهای بزرگ یا محصولات طبیعی است. در اینجا، حجمهای شویش نمونه با حجمهای شویش یک سری از ترکیبات استاندارد که مشخصات شیمیایی مشابهی دارند، مقایسه می شود.

۲۷ ج. مقایسه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با کروماتوگرافی

گاز-مایع

مقایسه بین کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و کروماتوگرافی گاز-مایع در جدول ۵-۲۷ آمده است. هنگامی که هر دو قابل استفاده باشند، کروماتوگرافی گاز-مایع از مزایای سرعت و سادگی دستگاه برخوردار است. از طرف دیگر، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای ترکیبات نافرار (شامل یونهای معدنی) و مواد ناپایدار در گرما قابل استفاده است، در حالی که کروماتوگرافی گاز-مایع چنین نیست. اغلب، دو روش مکمل یکدیگرند.

جدول ۲۷-۵ مقایسه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و کروماتوگرافی گاز-مایع

مشخصات هر دو روش

- کارایی، گزینش بالا، کاربرد گسترده
- تنها نمونه کوچکی مورد نیاز است
- ممکن است نمونه را تخریب نکند
- به راحتی در تجزیه‌های کمی به کار گرفته می‌شود

مزایای HPLC

- می‌تواند نمونه‌های نافزار و ناپایدار در گرما را در خود جای دهد
- معمولاً برای یونهای معدنی به کار گرفته می‌شود

مزایای GLC

- دستگاه ساده و ارزان است
- سریع است
- تفکیک بی‌رقیب (با ستونهای موئین)
- به راحتی با طیف‌بینی جرمی جفت می‌شود

۲۷.۵. سؤالات و مسائل

- ۲۷-۱. کروماتوگرام چیست؟
- ۲۷-۲. اثرهای تزریق کند نمونه بر روی یک کروماتوگرام گازی چیست؟
- ۲۷-۳. تفاوت کروماتوگرافی سطح و ستونی چیست؟
- ۲۷-۴. هدف از برنامه‌ریزی دما در کروماتوگرافی گازی چیست؟
- ۲۷-۵. تفاوت‌های اساسی بین N و H به عنوان معیاری از بازدهی جداسازی ستون چیست؟
- ۲۷-۶. برای کسب اطلاعات کمی رضایت‌بخش چه متغیرهایی را باید کنترل کرد؟
- ۲۷-۷. تفاوت‌های فیزیکی بین ستونهای لوله‌ای باز و پرشده را شرح دهید. مزایا و معایب هر یک چیست؟
- ۲۷-۸. عبارت‌های زیر به کار رفته در HPLC را تعریف کنید.
 - * (الف) پاشش
 - (ب) شویش شیبی
 - * (ج) شویش تک‌توانی
 - (د) پرکننده فاز معکوس

(ه) تزریق با جریان متوقف

(و) حلقه‌های نمونه بردار

* (ز) پرکننده‌های فاز پیوندی

(ح) ژل صافی

۹-۲۷. ترتیب شویش ترکیبات زیر را از یک ستون HPLC محتوی مواد پرکننده فاز معکوس مشخص کنید.

* (الف) بنزن، دی اتیل اتر، n -هگزان

(ب) استون، دی کلرواتان، استامید

۱۰-۲۷. ترتیب شویش ترکیبات زیر را از یک ستون HPLC پر شده فاز نرمال مشخص کنید.

* (الف) اتیل استات، استیک اسید، دی متیل آمین

(ب) پروپیلن، هگزان، بنزن، دی کلروبنزن

* ۱۱-۲۷. تفاوت اساسی بین کروماتوگرافی جذب سطحی و تقسیمی را شرح دهید.

۱۲-۲۷. تفاوت اساسی بین کروماتوگرافی تبادل یونی و کروماتوگرافی اندازه پردی را شرح دهید.

* ۱۳-۲۷. تفاوت بین کروماتوگرافی ژل صافی و ژل تراوایی را توضیح دهید.

۱۴-۲۷. چه نوعی از گونه‌ها را می‌توان با HPLC جدا کرد اما با وسیله GLC قابل جداسازی نیستند؟

* ۱۵-۲۷. روش بهنجار کردن سطح روشی برای اندازه‌گیری کمی غلظت اجزای یک نمونه است که با کروماتوگرافی گازی تجزیه می‌شود. در اینجا، شویش کامل تمام اجزای نمونه مورد نیاز است. مساحت هر پیک اندازه‌گیری شده و برای تفاوت‌های در جواب آشکارساز به شویده‌های مختلف تصحیح می‌شود. این تصحیح شامل تقسیم مساحت به یک ضریب تصحیحی است که به طور تجربی تعیین می‌شود. غلظت آنالیتاز نسبت مساحت تصحیح شده آن به مساحت تصحیح شده کل پیکها به دست می‌آید. برای کروماتوگرامی شامل سه پیک، مساحت‌های نسبی به ترتیب افزایش زمان بازی، ۱۶ر۴، ۴۵ر۲ و ۳۰ر۲ به دست می‌آید. در صورتی که جواب نسبی آشکارساز به ترتیب ۰ر۶، ۷۸ر۰ و ۸۸ر۰ باشد، درصد هر یک از ترکیبات را محاسبه کنید.

۱۶-۲۷. برای تعیین غلظت پنج گونه در یک نمونه، مساحت پیکها و جواب نسبی آشکارساز به کار گرفته شد. روش بهنجار کردن مساحت که در مسئله ۱۵-۲۷ تشریح شد، مورد استفاده قرار گرفت. مساحت نسبی پنج پیک کروماتوگرافی گازی در زیر آمده است. جواب نسبی آشکارساز نیز نشان داده شده است. درصد هر یک از اجزا را در مخلوط محاسبه کنید.

جواب نسبی	مساحت نسبی	ترکیب
آشکار ساز	پیک	
۰٫۷۰	۳۲٫۵	A
۰٫۷۲	۲۰٫۷	B
۰٫۷۵	۶۰٫۱	C
۰٫۷۳	۳۰٫۲	D
۰٫۷۸	۱۸٫۳	E

مراجع

1. J. Willet, *Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1987.
2. Modern Practice of *Gas Chromatography*, 2nd ed., R. L. Grob, Ed. New York: Wiley, 1985.
3. J. A. Perry, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*. New York: Dekker. 1981.
4. H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, and F. A. Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, 7th ed., p. 542. Belmont, CA: Wadsworth, 1988.
5. M. L. Lee. F. J. Yang, and K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1984.
6. W. E. Harris and H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, p. 10. New York: Wiley, 1966.
7. For a review on hyphenated methods. see T. Hirschfield, *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 279A; C. L. Wilkens. *Science*, **1983**, 222, 251.
8. L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to Hight-Performance Liquid Chromatography*, 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1979.
9. P. Brown and R. A. Hartwick, *High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1988.
10. S. Lindsey, *High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1987.
11. V. Meyer. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1988.
12. R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, 11, 92.

13. R. E. Majors, *LC-GC.*, **1992.**, 10., 188.
14. *Microcolumn High-Performance Liquid Chromatography*, P. Kucera, Ed. New York: Elsevier, 1984.
15. *Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses*, R. P. W. Scott, Ed. New York: Wiley, 1984.
16. M. Novotny. *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 500A.
17. R. P. W. Scott, *Small Bore Liquid Chromatography columns: Their Properties and Uses*, p. 156. New York: Wiley, 1984.
18. E. S. Yeung and R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 1238.
19. A. M. Krstulovic and P. R. Brown, *Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1982.
20. J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 335A.
21. H. Small, *Ion Chromatography*. New York: Plenum Press, 1989.
22. D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Ion Chromatography*. 2nd ed. New York: A. Heuthig, 1987.
23. H. Small. T. S. Stevens. and W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1801.
24. R. M. Becker, *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 1510; J. R. Benson, *Amer. Lab.*, **1985**, (6), 30.
25. T. Jupille. *Amer. Lab.*, **1986**, (5), 114.
26. R. F. Curl and R. E. Smalley, *Scientific American*, **1991**, 265 (4), 54.
27. M. S. Meier and J. P. Selegue, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 1924.
28. A. Gûgel and K. Müllen, *J. Chromatogr.*, **1993**, 628, 23.
29. W. W. Yao, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1979.

مواد شیمیایی، دستگاهها و واحدهای عملیاتی شیمی تجزیه

در این فصل جنبه‌های عملی واحدهای عملیاتی را که در یک آزمایشگاه تجزیه با آنها سروکار داریم و همچنین دستگاهها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این عملیات را بررسی می‌کنیم.

۲۸ الف. انتخاب و دستکاری واکنشگرها و سایر مواد شیمیایی

خلوص واکنشگرها اثر مهمی بر صحت قابل حصول در هر تجزیه دارد. بنابراین، ضروری است کیفیت یک واکنشگر با مورد استفاده‌ای که برای آن در نظر گرفته شده است سازگار باشد.

۲۸ الف - ۱. رده‌بندی مواد شیمیایی

خلوص واکنشگری

مواد شیمیایی با خلوص واکنشگری، با استانداردهای مینیمم بیان شده توسط کمیته مواد شیمیایی واکنشگری انجمن شیمی‌دانان آمریکا (ACS) مطابقت دارند [۱] و در صورت امکان در کارهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعضی از تولیدکنندگان محصولات خود را با حدود ماکسیمم ناخالصی مجاز تعیین شده توسط ACS، برچسب می‌زنند؛ بعضی دیگر معیار واقعی را برای ناخالصیهای مختلف، می‌نویسند.

خلوص استاندارد اولیه

کیفیت مورد نیاز یک استاندارد اولیه، علاوه بر خلوص فوق‌العاده، در بخش ۹ الف - ۳ بیان شده

است. واکنشگرهای استاندارد اولیه با دقت توسط تولیدکنندگان تجزیه شده و نتیجه برروی برچسب ظرف نوشته شده است. مؤسسه ملی استاندارد و فن آوری یک منبع عالی برای استانداردهای اولیه است. این مؤسسه استانداردهای مرجع را که موادی پیچیده‌اند که کاملاً تجزیه شده‌اند نیز تهیه می‌کند [۲].

مؤسسه ملی استاندارد و فن آوری (NIST) در حال حاضر نامی است که قبلاً اداره ملی استاندارد گفته می‌شد.

مواد شیمیایی واکنشگری برای هدف خاص

مواد شیمیایی که برای کاربرد ویژه‌ای تهیه شده‌اند نیز در دسترس‌اند. از جمله این مواد، می‌توان از حلالها برای طیف نورسنجی و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا نام برد. اطلاعات لازم برای استفاده از این واکنشگرها فراهم است. مثلاً، داده‌های مربوط به یک حلال طیف نورسنجی ممکن است شامل جذب آن در طول موجهای برگزیده و طول موج قطع فرابنفش باشند.

۲۸ الف - ۲. قواعد برای دستکاری واکنشگرها و محلولها

کیفیت بالا در یک تجزیه شیمیایی به خلوص تثبیت شده واکنشگرها و محلولها نیاز دارد. یک بطری تازه باز شده محتوی ماده شیمیایی با خلوص واکنشگری را معمولاً می‌توان با اطمینان مورد استفاده قرار داد؛ اینکه آیا می‌توان با همان اطمینان این بطری را زمانی که نیمه خالی می‌شود به کار برد، کاملاً به طرز دستکاری بطری پس از باز شدن بستگی دارد. برای جلوگیری از آلودگی غیرمترقبه واکنشگرها و محلولها باید قواعد زیر را رعایت کرد.

۱- ماده شیمیایی با بهترین درجه خلوص را برای کار تجزیه‌ای انتخاب کنید. در صورت امکان، کوچکترین بطری که کمیت مورد نظر را تأمین خواهد کرد بردارید.

۲- درپوش هر ظرف را بلافاصله پس از خارج کردن واکنشگر بگذارید؛ منتظر نباشید شخص دیگری این کار را انجام دهد.

۳- درپوش بطریهای محتوی واکنشگرها را بین انگشتان خود نگه دارید. هرگز درپوش را روی میز نگذارید.

۴- هرگز مقدار اضافی واکنشگر را به بطری برنگردانید، مگر اینکه صریحاً عکس آن گفته شده باشد. صرفه جویی که با بازگرداندن مقدار اضافی واکنشگر حاصل می‌شود در برابر خطر آلوده کردن تمام بطری بسیار کم اهمیت است.

۵- هرگز اسپاتولها، قاشقها یا چاقوها را داخل بطری حاوی یک ماده شیمیایی جامد نکنید، مگر اینکه عکس آن گفته شده باشد. در عوض، بطری درپوشیده را شدیداً تکان دهید، یا آن را

به آرامی به یک میز چوبی بزنید تا مقداری از مواد خرد شود؛ سپس کمیت مورد نظر را بیرون بریزید. اگر این روش مؤثر نیست، از یک قاشق چینی تمیز استفاده کنید.

۶- قفسه و اکشگرها و ترازوی آزمایشگاهی را تمیز و پاکیزه نگه دارید. هر گونه ماده روی زمین ریخته شده را بلافاصله تمیز کنید، حتی چنانچه شخص دیگری منتظر استفاده از آن ماده شیمیایی یا اکشگر باشد.

۷- مقررات محلی مربوط به دور ریختن باقیمانده و اکشگرها و محلولها را رعایت کنید.*

۲۸ ب. اندازه‌گیری جرم**

داده‌های جرمی بسیار معتبر معمولاً در یک مرحله یا مرحله دیگری طی تجزیه شیمیایی مورد نیاز است. برای به دست آوردن این داده‌ها از یک ترازوی تجزیه‌ای استفاده می‌شود. برای اندازه‌گیریهای جرم در مواردی که تقاضا برای اعتمادپذیری داده‌ها بحرانی نیست، از ترازوهای آزمایشگاهی با دقت کمتر اما محکمتر می‌توان استفاده کرد.

۲۸ ب-۱. انواع ترازوهای تجزیه‌ای

طبق تعریف، ترازوی تجزیه‌ای یک دستگاه توزین با ظرفیت ماکسیمم است که از یک گرم تا چند کیلوگرم با دقتی در حداقل یک قسمت در ۱۰۵ در ظرفیت ماکسیمم تغییر می‌کند. دقت و صحت بسیاری از ترازوهای تجزیه‌ای جدید در ظرفیت کامل، بیش از یک قسمت در ۱۰^۶ است. متداولترین ترازوهای تجزیه‌ای که با آنها سر و کار داریم (ترازوهای ماکرو) ظرفیت ماکسیمم در گستره بین ۱۶۰ و ۲۰۰ g دارند؛ اندازه‌گیریها را می‌توان با انحراف استاندارد ۱ mg ± انجام داد. ترازوهای تجزیه‌ای نیم‌میکرو ماکسیمم باری برابر ۱۰ تا ۳۰ g با دقت ۱ mg ± دارند. یک ترازوی تجزیه‌ای میکرو نوعی، ظرفیتی برابر ۱ تا ۳ g و دقتی برابر ۱ mg ± ۰۰۱ دارد.

ترازوی تجزیه‌ای طی چند دهه گذشته متحمل تحول زیادی شده است. ترازوی تجزیه‌ای سنتی یا بازو مساوی، دو کفه دارد که هر یک به انتهای یک شاهین سبک متصل است و حول لبه چاقویی واقع در مرکز شاهین نوسان می‌کنند. شیئی که باید وزن شود در یک کفه قرار می‌گیرد، سپس جرمهای استاندارد کافی به کفه دیگر اضافه می‌شود تا شاهین به موقعیت اصلی خود باز گردد. توزین با چنین ترازویی، خسته‌کننده و وقتگیر است.

اولین ترازوی تجزیه‌ای تک‌کفه‌ای در سال ۱۹۴۶ وارد بازار شد. سرعت و سهولت توزین با

* برای روشهای متداول دور ریختن فاضلابهای شیمیایی مرجع ۳ را ببینید.

** برای تمیز دادن بین جرم و وزن شکل ۲-۱ را ببینید.

یک ترازوی تجزیه‌ای ظرفیت ماکسیمم در گستره ۱g تا چند کیلوگرم و دقتی در ظرفیت ماکسیمم، حداقل ۱ قسمت در ۱۰^۵ دارد.

متداولترین نوع ترازوی تجزیه‌ای، ترازوی ماکرو است که دارای ماکسیمم بار ۱۶۰ تا ۲۰۰g و دقتی برابر ۱mg است.

یک ترازوی تجزیه‌ای نیم میکرو، ماکسیمم باری برابر ۱۰ تا ۳۰g و دقتی برابر ۱mg است.

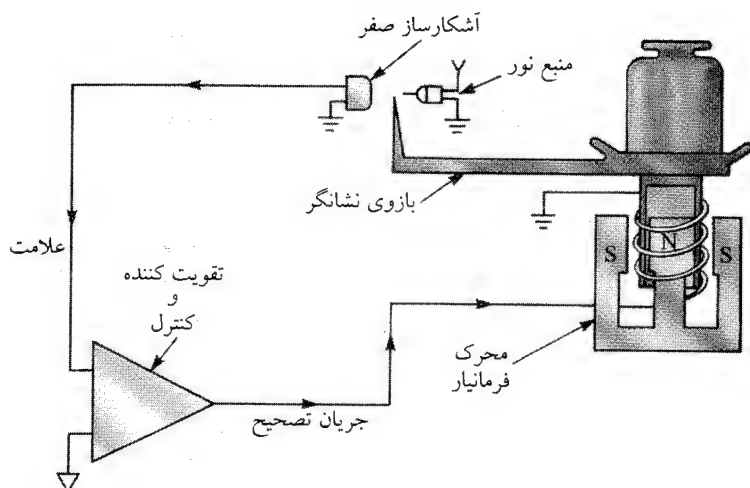
ترازوی تجزیه‌ای میکرو دارای ماکسیمم بار ۱ تا ۳g و دقت ۱mg یا ۱μg است.

این ترازو بسیار بیشتر از چیزی است که می‌توان با ترازوی بازو مساوی سنتی به دست آورد. در نتیجه، این ترازو به سرعت جایگزین ترازوی سنتی شد. ترازوی تک‌کفه‌ای هنوز در بعضی آزمایشگاهها به کار می‌رود اما این نیز به نوبه خود سریعاً با ترازوی الکترونیکی که نه شاهین دارد و نه لبه چاقویی، جایگزین شد. طرح و عملکرد ترازوی الکترونیکی در بخش ۲۸ ب-۲ بحث می‌شود. ترازوی تک‌کفه‌ای به اختصار در بخش ۲۸ ب-۳ توصیف می‌شود.

۲۸ ب-۲. ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی*

نموداری که اساس یک ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی را نشان می‌دهد در شکل ۲۸-۱ آمده است. کفه بالای یک استوانه فلزی توخالی سوار است که به وسیله یک پیچه احاطه شده است و روی قطب درونی یک آهنربای دائمی استوانه‌ای در جای خود قرار می‌گیرد. جریان الکتریکی در پیچه یک میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند که استوانه، کفه و بازوی نشانگر، هرگونه باری را که روی کفه است، نگه می‌دارد یا شناور می‌سازد. جریان چنان تنظیم می‌شود که هنگام خالی بودن کفه، سطح بازوی نشانگر در موقعیت صفر باشد. قراردادن یک شیء بر روی کفه باعث می‌شود تا کفه و بازوی نشانگر به سمت پایین حرکت کنند، که این امر مقدار نور فرودی روی فوتو سلول آشکارساز صفر را افزایش می‌دهد. جریان افزایش یافته از فوتو سلول، تقویت و به پیچه خورنده می‌شود و میدان مغناطیسی بزرگتری ایجاد می‌کند که کفه را به موقعیت صفر اصلی خود باز می‌گرداند. این چنین وسیله‌ای که در آن یک جریان الکتریکی کوچک موجب باقی ماندن سیستم مکانیکی در موقعیت صفر می‌شود، سیستم فرمانیار نامیده می‌شود. جریان مورد نیاز برای نگهداری کفه و شیء در موقعیت صفر مستقیماً با جرم شیء متناسب است و به آسانی اندازه‌گیری، رقمی و نمایش داده می‌شود. درجه‌بندی یک ترازوی الکترونیکی شامل استفاده از

* برای بحث بیشتر مرجع ۴ را ببینید.



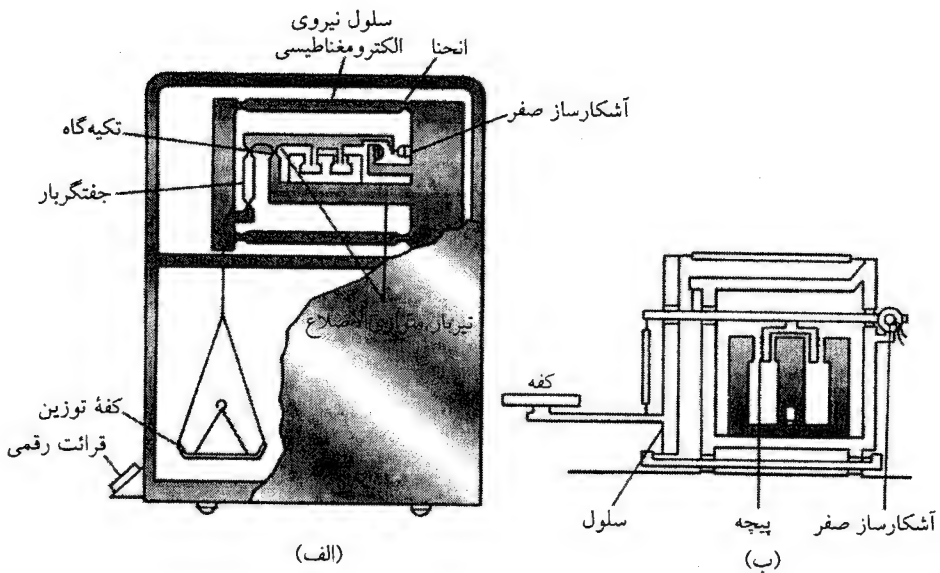
شکل ۲۸-۱. ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی [۵]

یک جرم استاندارد و تنظیم جریان به نحوی است که جرم استاندارد روی صفحه نمایش نشان داده شود. اغلب ترازوهای الکترونیکی به یک وزنه استاندارد درونی مجهزند و بنابراین درجه‌بندی تناوبی مکرر را ساده و آسان می‌سازند. برای بعضی ترازوها، درجه‌بندی تناوبی مکرر به طور خودکار انجام می‌شود.

سیستم فرمانیار وسیله‌ای است که در آن علامت الکتریکی کوچکی موجب می‌شود سیستم مکانیکی به موقعیت صفر باز گردد.

عکس دو ترازوی الکترونیکی در صفحه رنگی ۲۳ نشان داده شده است.

پیکربندی دو ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی در شکل ۲۸-۲ نشان داده شده است. در هر یک، کفه به یک سیستم از قیودی بسته شده است که مجموعاً به عنوان یک سلول شناخته می‌شود. سلول چند خمیدگی در خود دارد که حرکت محدود کفه را ممکن می‌سازند و از برهم خوردن تنظیم مکانیسم ترازو توسط نیروی پیچشی (ناشی از بارگیری خارج از مرکز) جلوگیری می‌کنند. در صفر، شاهین به طور افقی قرار دارد و هر محور خمیدگی در موقعیت آزاد است. یک ترازوی الکترونیکی با کفه واقع در زیر سلول در شکل ۲۸-۲ الف نشان داده شده است. با این آرایه، در مقایسه با طرح بارگذاری از بالا که در شکل ۲۸-۲ ب نشان داده شده است،



شکل ۲۸-۲. ترازوهای تجزیه‌ای الکترونیکی. (الف) پیکربندی کلاسیک با کفه در زیر سلول [۶]. (ب) یک طرح بارگذاری از بالا. توجه کنید که مکانیسم در جعبه در پیچ‌دار قرار دارد [۷].

می‌توان به دقت بیشتری دست یافت. با این حال، دقت ترازوهای الکترونیکی بارگذاری از بالا برابر یا بیش از بهترین ترازوهای مکانیکی است و به علاوه دسترسی آزادانه به کفه را نیز میسر می‌سازد. برای تمیز دادن بین تفاوت‌های جرمی کوچک (1 mg)، لازم است ترازو از جریانهای هوا محافظت شود. بنابراین، همیشه یک ترازوی تجزیه‌ای درون جعبه‌ای قرار داده می‌شود که به درهایی برای ورود یا خروج اشیاء مجهز است (شکل ۲۸-الف را ببینید). ترازوهای الکترونیکی معمولاً یک کنترل پارسنگ خودکار دارد که موجب می‌شود هنگامی که یک ظرف (مانند یک قایق یا بطری توزین) بر روی کفه قرار دارد، صفر را قرائت کند. اغلب ترازوها پارسنگ تا ۱۰۰٪ ظرفیت را مجاز می‌سازند.

پارسنگ جرم یک ظرف نمونه خالی است. پارسنگ فرایند تنظیم ترازو است تا برای ظرف خالی روی کفه، صفر را بخواند.

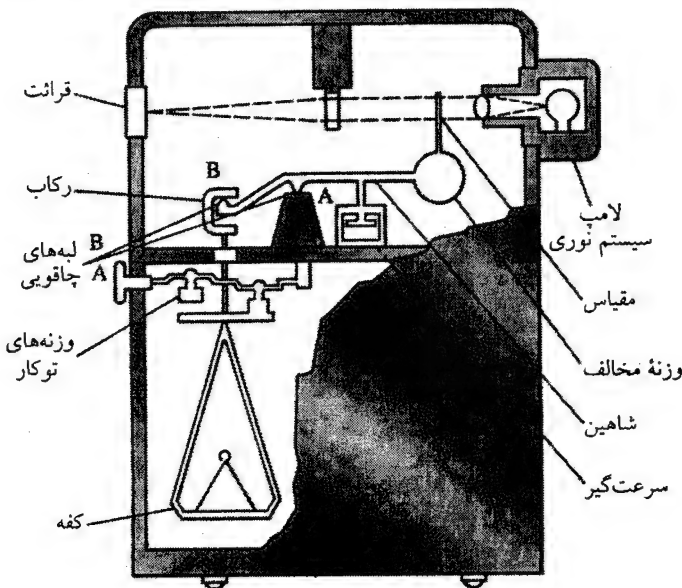
بعضی از ترازوهای الکترونیکی ظرفیتهای دوگانه و دقتهای دوگانه دارند. این خصوصیت، کاهش ظرفیت یک ترازوی ماکرو را به ظرفیت یک ترازوی نیم‌میکرو (30 g) همراه با بهبود در دقت تا 1 mg یا 0.1 mg ممکن می‌سازد. بنابراین دو ترازو در یک ترازو داریم.

ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی جدید، سرعت بی‌سابقه و سهولت کاربرد را می‌سازد. مثلاً، دستگاه توسط لمس موقعیتهای مختلف طولی یک میله کنترل می‌شود. یک موقعیت روی میله دستگاه را خاموش یا روشن می‌کند، دیگری به طور خودکار ترازو را در مقابل یک وزن استاندارد، درجه‌بندی و سومی صفحه نمایش را با یا بدون شیء بر روی کفه، صفر می‌کند. داده‌های جرمی معتبر با کمی آموزش یا تمرین یا بدون آنها، دست‌یافتنی است.

۲۸ ب - ۳. ترازوی تجزیه‌ای مکانیکی تک‌کفه‌ای

اجزای سازنده

اگرچه ترازوها تا حد زیادی در ظاهر و مشخصات عملکرد با یکدیگر تفاوت دارند، ولی تمام ترازوهای مکانیکی، باز و مساوی و همچنین تک‌کفه‌ای، اجزای سازنده مشترکی دارند، نمودار یک ترازوی تک‌کفه‌ای نوعی در شکل ۲۸-۳ نشان داده شده است. اساس این دستگاه عبارت است از یک شاهین سبک که توسط یک لبه چاقویی منشوری شکل (A) بر روی یک سطح مسطح نگه‌داشته می‌شود. چسبیده به انتهای چپ شاهین، یک کفه برای نگهداری شیئی که باید وزن شود و یک مجموعه کامل از وزنه‌هایی که توسط چنگک‌هایی در جای خود نگه‌داشته می‌شوند، قرار دارد. این وزنه‌ها را می‌توان به وسیله یک آرایش مکانیکی که توسط مجموعه‌ای از دکمه‌ها روی قسمت خارجی جعبه ترازو کنترل می‌شود، تک‌تک از روی شاهین برداشت. انتهای راست شاهین وزنه‌های



شکل ۲۸-۳. ترازوی تجزیه‌ای تک‌کفه‌ای جدید [۸]

مخالف با چنان اندازه‌ای را نگه می‌دارد تا دقیقاً با کفه و وزنه‌های انتهایی چپ شاهین برابری کند. یک لبه چاقویی دوم (B) نزدیک انتهایی چپ شاهین واقع شده است و یک سطح مسطح دوم را نگه می‌دارد که در سمت درونی رکابی که کفه را با شاهین جفت می‌کند، قرار دارد. دو لبه چاقویی و سطوح مسطح آنها از مواد فوق‌العاده سخت (عقیق یا یاقوت مصنوعی) ساخته می‌شوند و دو یاتاقان تشکیل می‌دهند که حرکت شاهین و کفه را با حداقل اصطکاک میسر می‌سازند. عملکرد یک ترازوی مکانیکی به طرز بحرانی به بی‌نقص بودن این دو یاتاقان بستگی دارد.

ترازوهای تک‌کفه‌ای همچنین به یک نگهدارنده شاهین و یک نگهدارنده کفه مجهزند. نگهدارنده شاهین وسیله‌ای مکانیکی است و شاهین را طوری بالا می‌برد که لبه چاقویی مرکزی دیگر با سطح یاتاقان خود تماس ندارد و همزمان رکاب را از تماس با لبه چاقویی خارجی آزاد می‌سازد. هدف هر دو مکانیسم نگهدارنده آن است که هنگام قراردادن اشیاء روی کفه یا برداشتن آنها از کفه‌ها، از آسیب دیدن یاتاقانها جلوگیری می‌شود. هنگام درگیر بودن، نگهدارنده کفه اکثر جرم کفه و محتوای آن را تحمل، و بنابراین از نوسان جلوگیری می‌کند. هر دو نگهدارنده با اهمی که بر روی سطح خارجی جعبه ترازو نصب شده است کنترل می‌شوند و هر زمان که از ترازو استفاده نمی‌شود باید درگیر باشند.

برای جلوگیری از آسیب دیدن لبه‌های چاقویی و سطوح یاتاقانها، سیستم نگهدارنده یک ترازوی مکانیکی باید به غیر از هنگام توزین واقعی، در تمام اوقات درگیر باشد.

عقیق عبارت است از کوارتز ریزدانه، شیری رنگ یا مایل به خاکستری. این جسم بی‌نهایت سخت است و می‌توان آن را به صورت لبه‌ای تیز یا سطحی صاف، صیقل داد.

یک خفه‌کن هوایی (که سرعت‌گیر نیز نامیده می‌شود) در نزدیکی انتهایی شاهین مخالف کفه نصب می‌شود. این وسیله شامل پیستونی است که درون یک استوانه هم‌مرکز متصل به جعبه ترازو، حرکت می‌کند، هنگامی که شاهین به حرکت درمی‌آید، هوای داخل استوانه متحمل انبساط و انقباض می‌شود؛ در نتیجه این مخالفت با حرکت، شاهین به سرعت به حالت سکون درمی‌آید.

توزین با ترازوی تک‌کفه‌ای

شاهین ترازویی که به نحو مناسبی تنظیم شده است، هنگامی که هیچ شیئی روی کفه نیست و تمام وزنه‌ها در جای خود قرار دارند، یک وضعیت اساساً افقی را به خود می‌گیرد. موقعی که

نگهدارنده‌های کفه و شاهین درگیر نباشند، شاهین آزاد است تا حول لبهٔ چاقویی بچرخد. قراردادن یک شیء بر روی کفه موجب می‌شود که انتهای چپ شاهین به سمت پایین حرکت کند. سپس وزنه‌ها به طور منظم یک به یک از شاهین برداشته می‌شوند تا نامتوازنی به کمتر از 100 mg برسد. زاویهٔ انحراف شاهین نسبت به وضعیت افقی اصلی آن مستقیماً با میلی‌گرم جرمی که باید برداشته شود تا شاهین را به وضعیت افقی اصلی آن برگرداند متناسب است. سیستم نوزی نشان داده شده در قسمت بالایی شکل ۲۸-۳ زاویه انحراف را اندازه می‌گیرد و این زاویه را به میلی‌گرم تبدیل می‌کند. یک شبکه که یک صفحه شفاف کوچک نصب شده روی شاهین است با مقیاسی که از ۰ تا 100 mg را می‌خواند، نوشته می‌شود. پرتوی از نور از درون مقیاس به سمت یک عدسی بزرگ‌کننده عبور می‌کند که به نوبهٔ خود قسمت کوچکی از مقیاس بزرگ‌شده را روی یک صفحهٔ شیشه‌ای تار که در جلوی ترازو قرار دارد، متمرکز می‌سازد. یک ورنیه خواندن مقیاس تا حدود 1 mg را ممکن می‌سازد.

۲۸ ب - ۴. احتیاطها در استفاده از یک ترازوی تجزیه‌ای

ترازوی تجزیه‌ای دستگاه ظریفی است که باید آن را با دقت دستکاری کنید. با مربی برای دستور کارهای مفصل توزین با الگوی ویژهٔ ترازوی خود، مشورت کنید. هنگام کار با یک ترازوی تجزیه‌ای صرفنظر از ساختمان و الگوی آن، قواعد عمومی زیر را رعایت کنید:

- ۱- بار را تا حد امکان روی مرکز کفه بگذارید.
- ۲- ترازو را از خوردگی محافظت کنید. اشیایی که روی کفه قرار داده می‌شوند باید به فلزات غیرفعال، پلاستیکهای غیرفعال و مواد شیشه‌ای محدود شوند.
- ۳- برای توزین مایعات، مراقبتهای ویژه (بخش ۲۸ ج - ۶) را رعایت کنید.
- ۴- در صورتی که ترازو به تنظیم نیاز دارد، با مربی خود مشورت کنید.
- ۵- ترازو و جعبهٔ آن را محتاطانه تمیز نگه دارید. برای زدودن مواد ریخته‌شده و یا گرد و خاک استفاده از یک برس پشم شتری مفید است.
- ۶- همیشه قبل از اقدام برای توزین شیئی که گرما داده شده است، اجازه دهید تا به دمای اتاق برگردد.

- ۷- برای جلوگیری از جذب رطوبت توسط اشیای خشک، از انبر یا دستکش استفاده کنید.
- ۸- برای ترازوهای تک‌کفه‌ای، مطمئن شوید که مکانیسمهای نگهدارندهٔ شاهین هر زمان که بار را تغییر می‌دهید و هنگامی که از ترازو استفاده نمی‌کنید، درگیر باشند.

۲۸ ب - ۵. منابع خطا در توزین

با سه منبع متداول خطا در توزین با یک ترازوی تجزیه‌ای روبه‌رو می‌شویم: (۱) تفاوت

شناوری بین شیء و وزنه به کار رفته برای درجه‌بندی، (۲) تفاوت دمایی بین شیء و دمای محیط، و (۳) الکتروسیسته ساکن بر روی شیء.

اثرهای شناوری*

در صورتی که چگالی شیء مورد توزین به مقدار زیادی با چگالی وزنه استاندارد یا وزنه‌های به کار رفته برای درجه‌بندی ترازوی الکترونی یا مجموعه وزنه‌های مورد استفاده در ترازوی تک‌کفه‌ای تفاوت داشته باشد، خطای شناوری داده‌ها را متأثر خواهد کرد. این خطا از تفاوت در نیروی شناورسازی اعمال شده توسط محیط (هوا) بر روی شیء و وزنه‌های استاندارد به کار رفته برای درجه‌بندی، ناشی می‌شود. تصحیح شناوری با رابطه زیر صورت می‌گیرد.

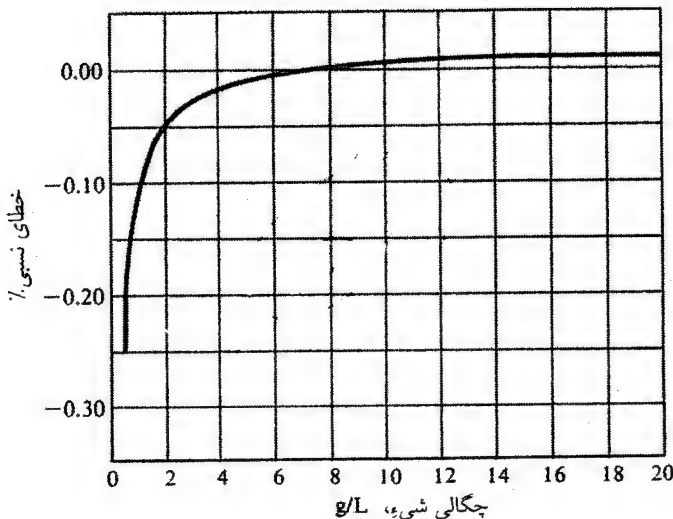
$$M_1 = M_p + M_v \left(\frac{d_{\text{هوا}}}{d_{\text{شیء}}} - \frac{d_{\text{هوا}}}{d_{\text{وزنه}}} \right) \quad (۱-۲۸)$$

که M_1 جرم تصحیح شده شیء، M_1 جرم وزنه یا وزنه‌های استاندارد، $d_{\text{شیء}}$ چگالی شیء، $d_{\text{وزنه}}$ چگالی وزنه یا وزنه‌ها و $d_{\text{هوا}}$ چگالی هوای جابه‌جا شده توسط آنهاست؛ مقدار $d_{\text{هوا}}$ برابر $۰.۰۱۲ \text{ g.cm}^{-۳}$ است.

نتایج معادله ۱-۲۸ در شکل ۴-۲۸ نشان داده شده است، که در آن خطای نسبی ناشی از شناوری در برابر چگالی اشیای توزین شده در هوا با ترازویی که توسط وزنه‌ای با چگالی $۸ \text{ g.cm}^{-۳}$ درجه‌بندی شده است، رسم شده است. توجه کنید که این خطا برای اشیایی که چگالی $۲ \text{ g.cm}^{-۳}$ یا بزرگتر دارند، کمتر از ۱٪ است. بنابراین، به ندرت به اعمال تصحیح در جرم اکثر جامدات نیاز است. با وجود این، برای جامدات با چگالی کم، مایعات یا گازها چنین چیزی نمی‌توان گفت. برای این مواد، آثار شناوری قابل توجه است و باید تصحیح را انجام دهید.

خطای شناوری خطای توزینی است که چنانچه چگالی شیء مورد توزین به مقدار زیادی با چگالی وزنه به کار رفته برای درجه‌بندی ترازوی الکترونیکی یا مجموعه وزنه‌های به کار گرفته شده در ترازوی تک‌کفه‌ای تفاوت داشته باشد، ظاهر می‌شود.

چگالی وزنه‌های به کار رفته برای درجه‌بندی، بسته به سازنده، در گستره ۷.۸ تا $۸.۴ \text{ g.cm}^{-۳}$ قرار دارد. برای اکثر هدفها، چگالی $۸ \text{ g.cm}^{-۳}$ کافی است. در صورتی که صحت بزرگتری مورد نیاز باشد، برای داده‌های چگالی مورد نیاز باید در مورد ویژگیهای ترازوی مورد استفاده، مشورت کرد.



شکل ۴-۲۸. اثر شناوری بر داده‌های توزین ($\rho = 8 \text{ g.cm}^{-3}$ چگالی وزنه‌ها) نمودار خطای نسبی به صورت تابعی از چگالی شیئی توزین شده

مثال ۱-۲۸

جرم یک بطری خالی 7650.4 g و جرم آن پس از وارد کردن یک مایع آلی با چگالی 0.992 g.cm^{-3} ، 9971.6 g است. ترازو با وزنه‌های فولاد زنگ‌نزن ($d = 8.0 \text{ g.cm}^{-3}$) درجه‌بندی می‌شود. جرم نمونه را برای آثار شناوری تصحیح کنید.

جرم ظاهری مایع $2321.2 \text{ g} = 9971.6 - 7650.4$ است. نیروی شناورسازی یکسانی بر ظرف طی دو توزین وارد می‌شود؛ بنابراین، تنها نیاز داریم نیرویی را که بر روی 2321.2 g از مایع وارد می‌آید در نظر بگیریم: با جایگزینی 0.992 g.cm^{-3} برای $d_{\text{مایع}}$ ، 8.0 g.cm^{-3} برای $d_{\text{شیء}}$ و 8.0 g.cm^{-3} برای d در رابطه ۱-۲۸ خواهیم داشت.

$$M_1 = 2321.2 + 2321.2 \left(\frac{0.992}{8.0} - \frac{0.992}{8.0} \right) = 2323.9 \text{ g}$$

قصور در تصحیح شناوری به خطای نسبی زیر منجر می‌شود.

$$\text{خطای نسبی} = \frac{2321.2 - 2323.9}{2323.9} \times 100\% = -0.12\%$$

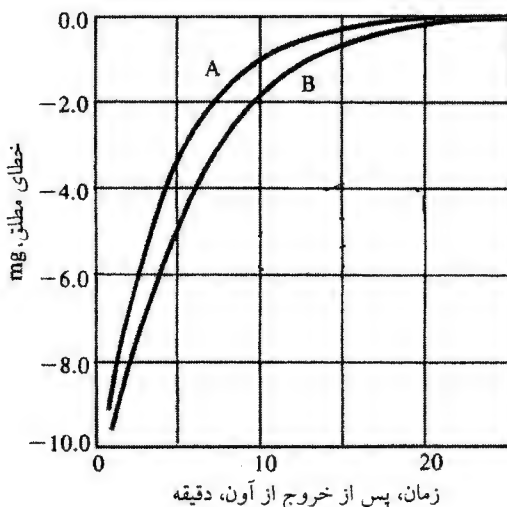
اثر دما

اقدام برای توزین شیئی که دمای آن با دمای محیط آن متفاوت است، به خطای قابل ملاحظه‌ای منجر خواهد شد. ندادن وقت کافی به شیء گرم شده جهت رسیدن به دمای اتاق، متداولترین منبع این مسئله است. خطاهای ناشی از تفاوت در دما، دو منبع دارند. اول، جریانهای همرفت درون جعبه ترازو که یک اثر شناوری بر روی کفه و شیء اعمال می‌کنند. دوم، وزن هوای گرم محبوس در ظرف بسته کمتر از وزن همان حجم هوا در دمای پایینتر است. هر دو اثر باعث می‌شوند تا جرم ظاهری شیء کمتر شود. برای یک بوتۀ صافی چینی نوعی یا بطری توزین (شکل ۵-۲۸)، مقدار این خطا ممکن است به بزرگی ۱۰ یا ۱۵ mg برسد. بنابراین، اشیای داغ همیشه باید قبل از توزین، تا دمای اتاق خنک شوند.

همیشه قبل از اقدام برای توزین اشیای داغ، اجازه دهید به دمای اتاق برسند.

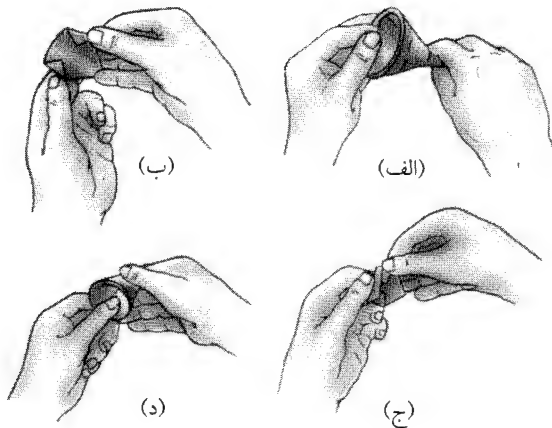
اثر الکتریسیته ساکن

یک شیء چینی یا شیشه‌ای گهگاه به‌حدی بار ساکن به دست می‌آورد تا موجب شود که ترازو به طور منظم عمل کند؛ این مشکل به‌ویژه هنگامی جدی است که رطوبت نسبی پایین باشد. تخلیه خود به خودی اغلب پس از زمانی کوتاه رخ می‌دهد. یک منبع با سطح پایین پرتوایی



شکل ۵-۲۸. اثر دما بر داده‌های توزین. خطای مطلق در وزن به صورت تابعی از زمان، پس از اینکه شیء از آون خشک‌کن 110°C خارج می‌شود. A: بوتۀ صافی چینی. B: بطری توزین محتوی حدود ۷۵g از

KCl

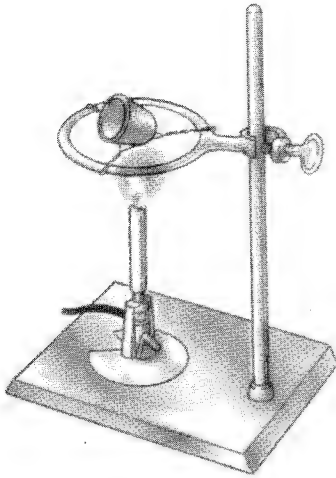


شکل ۲۸-۱۴. انتقال یک کاغذ صافی و رسوب به بوتۀ

لبۀ بوتۀ قرار داده و روشن می‌کنند. زغال‌شدن بدون توجه بیشتر به وقوع می‌پیوندد. در صورتی‌که کاغذ با یک قطره از محلول آمونیوم نیترات غلیظ‌تر شود، فرایند به مقدار قابل توجهی تسریع می‌شود. حذف کربن باقیمانده با یک مشعل انجام می‌گیرد.

در صورتی‌که یک مشعل برای خاکسترکردن کاغذ صافی به کار برده شود، باید توجه بسیار بیشتری را مبذول داشت. مشعل دماهای خیلی بالاتری را در مقایسه با لامپ گرمایی، تولید می‌کند. چنانچه نم با سرعت زیاد در مراحل اولیه گرمادادن خارج شود یا کاغذ در شعله منفجر گردد، در این صورت امکان اتلاف مکانیکی رسوب وجود دارد. همچنین، به واسطۀ واکنش با کربن داغ حاصل از کاغذ زغال‌شده، کاهش جزئی بعضی از رسوبها می‌تواند تحقق یابد؛ در صورتی‌که اکسایش مجدد رسوب متعاقب خاکسترسازی مشکل باشد، چنین کاهشی، مسئله‌ای جدی است. این مشکلات را می‌توان با قراردادن بوتۀ به طریق نشان داده شده در شکل ۲۸-۱۵ به حداقل رساند. موقعیت کج، ورود آسان هوا را ممکن می‌سازد؛ یک درپوش تمیز بوتۀ برای فرونشاندن شعله‌هایی که ممکن است گسترش یابند، باید در دسترس باشد.

گرمادادن با یک شعله کوتاه شروع می‌شود. با خروج نم و آغاز زغالی‌شدن کاغذ، دما به تدریج افزایش می‌یابد. شدت گرمایشی را که می‌تواند تحمل شود، می‌توان با مقدار دود خارج‌شده برآورد کرد. باریکه‌های نازک، عادی‌اند. افزایش قابل ملاحظه در مقدار دود نشان می‌دهد که کاغذ می‌خواهد شعله‌ور شود و گرمادادن باید به طور موقت قطع گردد. هر شعله‌ای که ظاهر شود باید آن را بلافاصله به کمک درپوش بوتۀ خاموش کرد. (درپوش ممکن است در نتیجه تراکم محصولات کربن‌دار تیره شود، این محصولات باید در نهایت توسط اشتعال از درپوش جدا شوند تا عدم وجود ذرات رسوب در آنها تأیید شود.) هنگامی‌که دود بیشتری

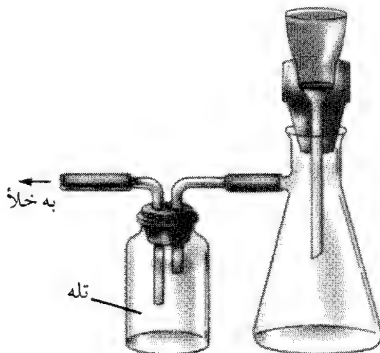


شکل ۲۸-۱۵. افروزش رسوب. وضعیت مناسب بوته برای زغال‌سازی اولیه

مشاهده نگردید، باقیماندهٔ کربن را با افزایش گرما، از بین می‌برند. سپس، گرمادادن شدید مورد نیاز می‌تواند اعمال شود. این توالی معمولاً قبل از افروزش نهایی رسوب در کورهٔ موفلی که در آن اتمسفر کاهنده نامطلوب است، خواهد آمد.

استفاده از بوته صافی

جایی که بوتهٔ صافی را می‌توان به جای کاغذ مورد استفاده قرار داد، آرایش صافی خلأ (شکل ۲۸-۱۶) به کار گرفته می‌شود. تله، بالن صافی را از منبع خلأ جدا می‌کند.



شکل ۲۸-۱۶. آرایش برای صاف کردن در خلأ

۲۸ و ۴. قواعد برای دستکاری اشیای گرما داده شده

رعایت دقیق قواعد زیر امکان اتلاف تصادفی رسوب را به حداقل خواهد رساند.

- ۱- دستکاریهای ناآشنا را قبل از استفاده، تمرین کنید.
- ۲- هرگز یک شیء داغ را روی میز قرار ندهید. در عوض، آن را روی یک توری سیمی یا صفحه سرامیکی مقاوم به گرما بگذارید.
- ۳- اجازه دهید بوته‌ای که در معرض شعله کامل یک مشعل یا در کوره موفلی قرار گرفته است، قبل از انتقال آن به خشکانه به طور موقت (بر روی یک توری سیمی یا صفحه سرامیکی) خنک شود.
- ۴- انبرها و انبرکهای به کار گرفته شده برای جابه‌جا کردن اشیای گرما داده شده را بسیار تمیز نگه دارید و نگذارید نوک آنها با میز تماس پیدا کند.

۲۸ ز. اندازه‌گیری حجم

اندازه‌گیری دقیق حجم مانند اندازه‌گیری دقیق جرم برای بسیاری از روشهای تجزیه‌ای حائز اهمیت است.

۲۸ ز- ۱. واحدهای حجم

واحد حجم لیتر (L) است که به صورت یک دسی متر مکعب تعریف می‌شود. میلی لیتر (mL) یک هزارم لیتر یا یک سانتیمتر مکعب (cm^3) است و در جایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که لیتر واحد بزرگی برای جرم است.

۲۸ ز- ۲. اثر دما بر اندازه‌گیریهای حجم

حجم اشغال شده توسط جرم معینی از مایع، مانند حجم وسیله‌ای که مایع را طی اندازه‌گیری نگه می‌دارد، با دما تغییر می‌کند. به هر حال، اکثر وسایل اندازه‌گیری حجمی از شیشه ساخته می‌شوند که خوشبختانه ضریب انبساط کوچکی دارد. در نتیجه، نیازی نیست که تغییرات در حجم یک ظرف شیشه‌ای با دما در کارهای تجزیه‌ای معمولی در نظر گرفته شود. ضریب انبساط برای محلولهای آبی رقیق (تقریباً $^{\circ}\text{C} / 0.025\%$) به اندازه‌ای است که یک تغییر دمای 5°C اثر محسوسی بر اعتمادپذیری اندازه‌گیریهای حجمی معمولی دارد.

مثال ۲۸-۲

mL ۴۰۰۰ نمونه از یک محلول آبی در دمای 5°C برداشته می‌شود؛ این نمونه در 20°C چه حجمی را اشغال می‌کند؟

$$V_{\gamma_{0.0}} = V_{\delta_0} + 0.00025 (20 - 5) (40.000) = 40.000 + 0.015 = 40.015 \text{ mL}$$

اندازه‌گیریهای حجمی را باید به یک دمای استاندارد ارجاع داد؛ این نقطه مرجع معمولاً 20°C است. دمای متداول در اکثر آزمایشگاهها نزدیک به 20°C است که نیاز به تصحیحات دما در اندازه‌گیریهای حجم محلولهای آبی را برطرف می‌کند. در مقابل، ممکن است ضریب انبساط مایعات آلی به تصحیحاتی برای تفاوت‌های دمایی 1°C یا کمتر نیاز داشته باشد.

۲۸ ز - ۳. دستگاه برای اندازه‌گیری دقیق حجم

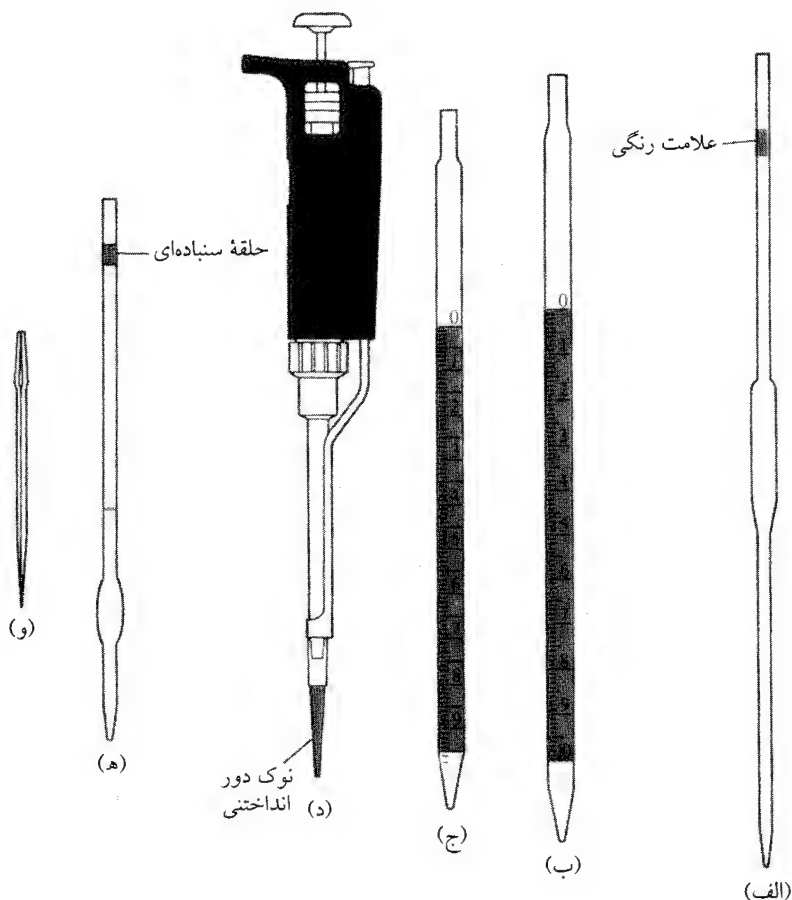
اندازه‌گیری اعتمادپذیر حجم با پی‌پت، نورت و بالنهای حجم‌سنجی انجام می‌شود. وسایل حجم‌سنجی توسط سازنده طوری علامتگذاری می‌شوند تا نه تنها طریق درجه‌بندی را نشان دهند (معمولاً TD برای «تحویل دادن» یا TC برای «در برداشتن»)، بلکه دمایی را که در آن درجه‌بندی انجام شده است نیز در اختیار بگذارند. پی‌پتها و بورتها معمولاً درجه‌بندی می‌شوند تا حجمهای مشخصی را تحویل دهند، در حالی که بالنهای حجم‌سنجی براساس در برداشتن، درجه‌بندی می‌شوند.

پی‌پتها

پی‌پتها انتقال حجمهای دقیقاً معلومی را از یک ظرف به دیگری ممکن می‌سازند. انواع متداول پی‌پتها در شکل ۲۸-۱۷ نشان داده شده است؛ اطلاعات مربوط به کاربرد آنها در جدول ۲۸-۲ آمده است. پی‌پت حجم‌سنجی یا انتقال (شکل ۲۸-۱۷ الف) حجم ثابت منفردی بین ۵ و ۲۰۰ mL را تحویل می‌دهد. حجم بسیاری از چنین پی‌پتهایی به منظور سهولت شناسایی و انتخاب با علامت رنگی مشخص شده است. پی‌پتهای مدرج (شکلهای ۲۸-۱۷ ب و ج) در واحدهای مناسب درجه‌بندی می‌شوند تا تحویل هر حجمی تا ظرفیت ماکسیمم درگستره ۱۰ تا ۲۵ mL را ممکن سازند.

پی‌پتهای حجم‌سنجی و مدرج در آغاز تا یک علامت درجه‌بندی پر می‌شوند؛ طریقه‌ای که انتقال کامل می‌شود به نوع پی‌پت مخصوص بستگی دارد. به دلیل جاذبه موجود بین اکثر مایعات و شیشه، مقدار کمی از مایع بعد از آنکه پی‌پت خالی شود، به باقی ماندن در نوک پی‌پت تمایل دارد. این مایع باقیمانده هرگز از یک پی‌پت حجم‌سنجی یا برخی پی‌پتهای مدرج به بیرون دمیده نمی‌شود؛ اما از انواع دیگر پی‌پتها به بیرون دمیده می‌شود (جدول ۲۸-۲).

ریز پی‌پتهای دستی اپندروف (شکل ۲۸-۱۷ د) حجمهای قابل تنظیمی از مایع در حدود میکرولیتر را تحویل می‌دهند. به کمک این پی‌پتها، حجم معلوم و قابل تنظیمی از هوا توسط فشار دادن دکمه فشاری بالای پی‌پت ابتدا از طریق نوک دور انداختنی پلاستیکی جابه‌جا می‌شود. این دکمه پیستونی را که با فنر کار می‌کند تا هوا را از پی‌پت به بیرون براند، فعال



شکل ۲۸-۱۷. پی‌پتهای نوعی: (الف) حجم‌سنجی، (ب) مور، (ج) مربوط به سرم‌شناسی، (د) ریز پی‌پت ایپندروف، (ه) استوالد-فولین (و) لامدا

می‌سازد. حجم هوای جابه‌جا شده را می‌توان با تنظیم یک ریزسنج رقمی قفل شونده واقع در جلوی وسیله، تغییر داد. سپس نوک پلاستیکی درون مایع قرار می‌گیرد و فشار از روی دکمه برداشته می‌شود که موجب می‌گردد تا مایع به درون نوک کشیده شود. پس از آن، نوک پی‌پت را در برابر دیواره ظرف گیرنده قرار می‌دهند و مجدداً دکمه فشاری را به توقف اول فشار می‌دهند. پس از یک ثانیه، دکمه فشاری را تا یک توقف دوم فشار می‌دهند، که کاملاً نوک را تخلیه می‌سازد. گستره حجم و دقت پی‌پتهای نوعی از این گونه، در حاشیه نشان داده شده است.

پی‌پتهای خودکار بی‌شماری برای مواردی که به تکرار تحویل حجم ویژه‌ای نیاز است، در دسترس‌اند. علاوه بر این، پی‌پتهای میکرولیتری موتوری، با کنترل کامپیوتری هم‌اکنون در

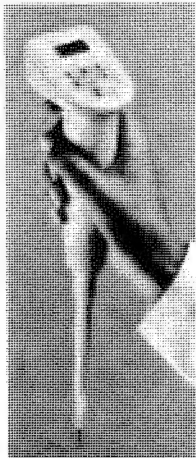
خطاها، پی‌پت‌های انتقال دسته الف

ظرفیت، mL	خطا، mL
۰.۵	± 0.006
۱	± 0.006
۲	± 0.006
۵	± 0.01
۱۰	± 0.02
۲۰	± 0.03
۲۵	± 0.03
۵۰	± 0.05
۱۰۰	± 0.08

دسترس است (شکل ۲۸-۱۸ را ببینید). این وسایل برنامه‌ریزی می‌شوند تا به عنوان پی‌پتها، توزیع‌کننده‌های حجمهای چندگانه، بورتها و به عنوان وسیله‌ای برای رقیق‌کردن نمونه‌ها عمل کنند. حجم مورد نظر در صفحه کلید وارد و روی صفحه نمایش داده می‌شود. پیستونی که با موتور رانده می‌شود مایع را توزیع می‌کند. حجمهای ماکسیمم در گستره ۱۰ تا $2500 \mu\text{L}$ قرار دارد.

بورتها

بورتها مانند پی‌پت‌های مدرج، تجزیه‌گر را قادر می‌سازند تا هر حجمی تا ماکسیمم ظرفیت بورت



شکل ۲۸-۱۸. پی‌پت موتوری دستی که با باتری کار می‌کند.

جدول ۲-۲۸ مشخصات پی‌تتها

نام	نوع درجه‌بندی *	عمل	ظرفیت موجود، mL	نوع خالی کردن
حجم سنجی	TD	تحويل حجم ثابت	۱ تا ۲۰	آزاد
مور	TD	تحويل حجمهای متغیر	۱ تا ۲۵	تا خط درجه‌بندی پایین
سرم شناسی	TD	تحويل حجمهای متغیر	۱۰ تا ۱۰۰	آخرین قطره را با دمیدن خارج کنید *
سرم شناسی	TD	تحويل حجمهای متغیر	۱۰ تا ۱۰۰	تا خط درجه‌بندی پایین
استرال-د-فولین	TD	تحويل حجم ثابت	۵۰ تا ۱۰۰	آخرین قطره را با دمیدن خارج کنید *
لامدا	TC	تحويل حجم ثابت	۱ تا ۲۰۰	با حلال مناسب شستشو دهید
لامدا	TD	تحويل حجم ثابت	۱ تا ۲۰۰	آخرین قطره را با دمیدن خارج کنید *
ایندروف	TD	تحويل حجم متغیر یا ثابت	۱ تا ۵۰۰	نوک به وسیله جابه‌جایی هوا خالی می‌شود

* TD: برای تحويل دادن؛ TC: برای در برداشتن.

یک حلقه زبر دهانه بالایی می‌تھایی که اخیراً ساخته می‌شوند نشان می‌دهد که آخرین قطره باید با دمیدن خارج شود.

را انتقال دهد. دقت قابل حصول با بورت به طور قابل توجهی بیشتر از دقت با پیپت است. بورت متشکل از یک لوله درجه بندی شده برای نگهداری تیتراژ، به اضافه یک شیر است که با آن جریان تیتراژکننده کنترل می شود. این شیر منبع اصلی تفاوت بورتهاست. ساده ترین شیر شامل یک دانه تسبیح شیشه ای کاملاً آب بندی شده در درون یک لوله لاستیکی کوتاه است که بورت و نوک آن را به یکدیگر مرتبط می سازد؛ تنها هنگامی که لوله تغییر شکل دهد، جریان مایع از دانه تسبیح عبور می کند. بورت مجهز به شیر شیشه ای برای دریچه، بر یک ماده روان کننده بین سطوح شیشه سنباده ای شیر و لوله جهت آب بندی محکم تکیه دارد. برخی محلولها، مخصوصاً بازها در اثر تماس طولانی باعث بسته شدن شیر شیشه ای می شوند؛ از این رو، پس از هر بار استفاده، به تمیز کردن نیاز خواهد بود. شیرهای ساخته شده از تفلون معمولاً در دسترس است؛ این شیرها تحت تأثیر اکثر واکنشگرهای متداول قرار می گیرند و به روان کننده نیاز ندارند.

گستره و دقت میکروپیپتهای اپندروف نوعی

گستره حجم، μL	انحراف استاندارد، μL
۱ تا ۲۰	$2\mu\text{L} @ 0.04$
	$20\mu\text{L} @ 0.06$
۱۰ تا ۱۰۰	$15\mu\text{L} @ 0.10$
	$100\mu\text{L} @ 0.15$
۲۰ تا ۲۰۰	$25\mu\text{L} @ 0.15$
	$200\mu\text{L} @ 0.30$
۱۰۰ تا ۱۰۰۰	$250\mu\text{L} @ 0.06$
	$1000\mu\text{L} @ 0.13$
۵۰۰ تا ۵۰۰۰	$100\mu\text{L} @ 0.3$
	$500\mu\text{L} @ 0.8$

خطاها، بورتهای دسته الف

حجم، mL	خطا، mL
۵	± 0.01
۱۰	± 0.02
۲۵	± 0.03
۵۰	± 0.05
۱۰۰	± 0.20

بالنهای حجم‌سنجی

بالنهای حجم‌سنجی با ظرفیتهایی در گستره ۵ mL تا ۵ L ساخته و معمولاً درجه‌بندی می‌شوند تا هنگام پرشدن تا خط حک شده روی گردن آنها، حجم مشخصی را در برگیرند. بالن‌ها برای تهیه محلول‌های استاندارد و رقیق کردن نمونه‌ها تا حجمی ثابت، قبل از برداشتن حجم‌هایی با پی‌پت، به کار برده می‌شوند. بعضی از آنها نیز براساس تحویل دادن درجه‌بندی می‌شوند؛ این بالن‌ها به سادگی به وسیله دو خط مرجع روی گردن قابل تشخیص‌اند. در صورتی که تحویل حجم ذکر شده مورد نظر باشد، بالن تا خط بالایی پر می‌شود. (طرح بالنهای حجم‌سنجی نوعی را در شکل ۲۸-۱۹ ببینید.)

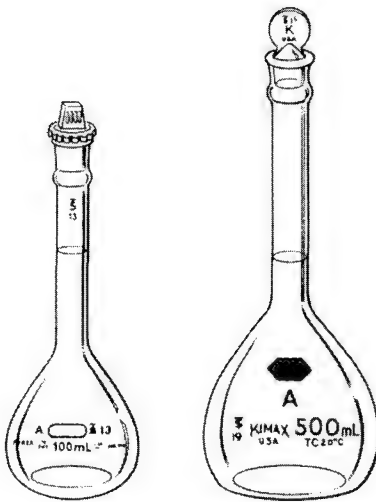
۲۸ ز-۴. ملاحظات کلی مربوط به استفاده از وسایل حجم‌سنجی

نشانه حجم بر روی تجهیزات حجم‌سنجی تمیز توسط سازندگان حک می‌شود. در صورتی که بخواهیم این نشانه‌ها معانی ذکر شده خود را داشته باشند، به همان میزان از پاکیزگی در آزمایشگاه نیاز خواهد بود. تنها سطوح شیشه‌ای تمیز، فیلم یکنواختی از مایع را نگه می‌دارند. گرد و غبار یا چربی باعث شکستهای در این فیلم می‌شود؛ وجود این شکست‌ها نشانگر قطعی یک سطح کثیف است.

یک حجم کسر اندازه‌گیری شده‌ای از حجم یک نمونه مایع است.

خطاها، بالنهای حجم‌سنجی دسته الف

ظرفیت، mL	خطا، mL
۵	± 0.02
۱۰	± 0.02
۲۵	± 0.03
۵۰	± 0.05
۱۰۰	± 0.08
۲۵۰	± 0.12
۵۰۰	± 0.20
۱۰۰۰	± 0.30
۲۰۰۰	± 0.50



شکل ۲۸-۱۹. بالنهای حجم‌سنجی نوعی

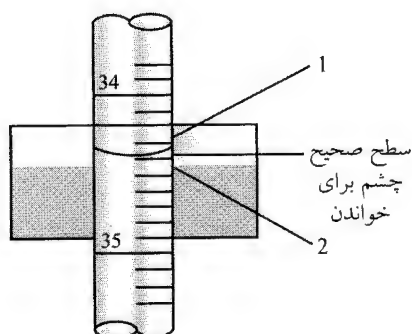
تمیزکردن

خیساندن مختصر در محلول گرم پاکساز معمولاً برای زدودن روغن و لکه‌ای که موجب شکست در فیلمهای آب می‌شوند، کافی است. از خیساندن طولانی باید اجتناب شود، زیرا ممکن است یک سطح یا حلقه سخت در سطح تماس پاکساز / هوا به وجود آید. این حلقه را نمی‌توان از بین برد و حلقه باعث شکستی در فیلم می‌شود که سودمندی وسیله را نابود می‌سازد. پس از تمیزکردن، دستگاه باید کاملاً با آب شیر و سپس با سه یا چهار قسمت آب مقطر آبکشی شود. ظروف حجم‌سنجی خشک به‌ندرت مورد نیازند.

اجتناب از اختلاف منظر

سطح بالایی مایع محبوس در یک لوله باریک، یک خمیدگی قابل توجه یا هلاله نشان می‌دهد. در عمل متداول است که ته هلاله را به عنوان نقطه مرجع در درجه‌بندی و استفاده از وسایل حجم‌سنجی به کار گیرند. این مینیمم را می‌توان با نگاه داشتن یک ورق غیر شفاف یا یک قطعه کاغذ در پشت درجه‌بندیها، با دقت بیشتری مشخص کرد (شکل ۲۸-۲۰). در خواندن حجمها، چشم شما باید با مایع همسطح باشد تا از خطای ناشی از اختلاف منظر اجتناب شود؛ وضعیتی که موجب شود اگر هلاله را از بالا نگاه کنیم، حجم کمتر از حجم واقعی، و در صورتی که هلاله را از پایین نگاه کنیم، حجم بزرگتر از حجم واقعی به نظر آید (شکل ۲۸-۲۰).

هلاله، سطح خمیده مایع در سطح تماس آن با اتمسفر است.



شکل ۲۸-۲۰. روش خواندن بورت، چشم باید با هلاله همسطح باشد. عدد خوانده شده ۳۴٫۳۹ mL است. اگر از موقعیت ۱ نگاه کنیم، عدد خوانده شده کوچکتر از ۳۴٫۳۹ mL خواهد بود، از موقعیت ۲، عدد بزرگتر به نظر خواهد رسید.

اختلاف منظر عبارت است از جابه‌جایی ظاهری سطح یک مایع یا عقربه، همچنان‌که مشاهده‌کننده موقعیت خود را تغییر می‌دهد. اختلاف هنگامی رخ می‌دهد که شیء از وضعیتی که نسبت به شیء قائم‌الزاویه نیست، مشاهده شود.

۲۸-۵. دستور کار برای استفاده از پی‌پت

دستور کارهای زیر به‌ویژه مربوط به پی‌پتهای حجم‌سنجی است، اما برای انواع دیگر پی‌پتها نیز می‌توان آنها را تعدیل کرد.

مایع با اعمال خلأ جزئی به داخل پی‌پت کشیده می‌شود. هرگز نباید از دهان خود برای مکیدن استفاده کنید، زیرا امکان قورت‌دادن مایعی که پی‌پت می‌شود، وجود دارد. در عوض، از یک حباب مکندهٔ لاستیکی (شکل ۲۸-۲۱ الف) یا لولهٔ لاستیکی متصل به منبع خلأ استفاده کنید.

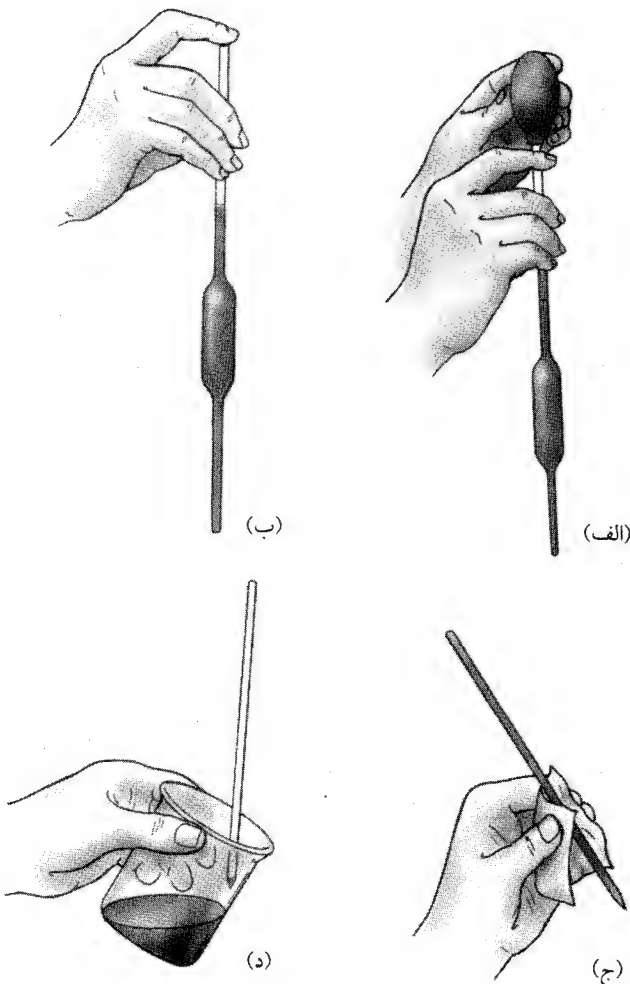
تمیز کردن

از حباب لاستیکی برای کشیدن محلول پاک‌ساز به سطح ۲ تا ۳ cm بالای نشانهٔ درجه‌بندی پی‌پت، استفاده کنید. این محلول را دور بریزید و سپس پی‌پت را با چند قسمت از آب شیر آبکشی کنید. پی‌پت را برای شکست در فیلم آب، بازرسی کنید؛ در صورت نیاز این قسمت از چرخه تمیز کردن را تکرار کنید. در نهایت، پی‌پت را تا حدود یک سوم ظرفیت آن با آب مقطر پر کنید و به‌دقت آن را طوری بچرخانید که سطح داخلی آن کاملاً تر شود. این مرحلهٔ آبکشی را حداقل دوبار تکرار کنید.

اندازه‌گیری حجم

برای کشیدن حجم کوچکی از مایع مورد اندازه‌گیری به داخل پی‌پت، از حباب لاستیکی استفاده

و سطح داخلی آن را کاملاً تر کنید. این عمل را حداقل با دو قسمت دیگر تکرار کنید. سپس پی‌پت را به دقت تا حدی بالاتر از نشانه درجه‌بندی پر کنید (شکل ۲۸-۲۱ الف). فوراً حباب را با انگشت سبابه جایگزین کنید تا از خارج شدن مایع جلوگیری شود (شکل ۲۸-۲۱ ب). مطمئن شوید که هیچ حبابی در توده مایع یا کفی در سطح وجود ندارد. پی‌پت را کمی از حالت عمودی کج کنید و بیرون آن را از مایع چسبنده به آن پاک کنید (شکل ۲۸-۲۱ ج). نوک پی‌پت را به دیواره ظرف شیشه‌ای (نه قسمتی از ظرف که حجم باید به آن انتقال یابد) تماس دهید و توسط آزاد کردن جزئی انگشت سبابه، اجازه دهید مایع به کندی بچکد (یادداشت ۱). هنگامی که ته



شکل ۲۸-۲۱. مراحل برداشتن یک حجم

هلاله دقیقاً بر نشانه درجه‌بندی منطبق شد، جریان بیشتر مایع را متوقف کنید. سپس نوک پی‌پت را در داخل ظرف گیرنده قرار دهید و بگذارید مایع خارج شود. هنگامی که جریان آزاد متوقف شد، نوک پی‌پت را برای ده ثانیه تمام در تماس با دیواره داخلی ظرف گیرنده قرار دهید (شکل ۲۸-۲۱ د). در نهایت، پی‌پت را با یک حرکت چرخشی خارج کنید تا هرگونه قطره چسبیده به نوک آن خارج شود. حجم کوچکی که داخل نوک پی‌پت حجم‌سنجی باقی می‌ماند نباید به داخل ظرف گیرنده دمیده یا آبکشی شود (یادداشت ۲).

یادداشت‌های استفاده از پی‌پت

- ۱- مایع را به بهترین وجه می‌توان در سطحی ثابت نگه داشت در صورتی که انگشت سبابه کمی مرطوب باشد. رطوبت خیلی زیاد، کنترل را غیرممکن می‌سازد.
- ۲- پس از استفاده، پی‌پت را کاملاً آبکشی کنید.

۲۸-۶. دستورکار برای استفاده از بورت

قبل از استفاده از بورت، باید آن را کاملاً تمیز کرد؛ علاوه بر این، شیر آن باید آب‌بندی شود. به منظور جلوگیری از نشت کردن، شیرهای شیشه‌ای باید با لایه نازکی از یک روان‌کننده پوشیده شوند. شیرهای تفلونی مناسب‌ترند، زیرا به هیچ روان‌کننده‌ای نیاز ندارند.

اعداد خوانده شده توسط بورت را باید با دقت 0.1 mL برآورد کرد.

تمیزکردن

لوله بورت را با پاک‌ساز و یک برس بلند کاملاً تمیز کنید. با آب شیر و سپس آب مقطر به طور کامل آبکشی نمایید. برای شکستهای فیلم آب، بازرسی کنید. در صورت نیاز، عمل را تکرار کنید.

روغن کاری شیر شیشه‌ای

تمام روغنهای کهنه را با یک حوله کاغذی از شیر شیشه‌ای و لوله آن با دقت پاک و هر دو قسمت را کاملاً خشک کنید. شیر را کمی روغن کاری کنید، مراقب باشید روغن وارد قسمت‌های نزدیک سوراخ نشود. شیر را درون لوله قرار دهید و با اعمال فشار کمی، آن را قویاً به طرف داخل بچرخانید. چنانچه مقدار مناسبی روغن به کار برده شود (۱) سطح تماس بین شیر و لوله تقریباً شفاف به نظر می‌رسد، (۲) شیر کاملاً آب‌بندی می‌شود و (۳) هیچ‌گونه روغنی به نوک شیر وارد نمی‌شود (یادداشت‌های ۱ و ۲).

پركردن

مطمئن شوید که شیر بسته است. ۵ تا ۱۰ mL از تیتروکننده بیفزایید، بورت را کج کنید، به دقت بچرخانید تا درون آن کاملاً تر شود. بگذارید مایع از نوک بورت خارج شود. این عمل را حداقل دوبار دیگر تکرار کنید. سپس بورت را تا بالای نشانه صفر پر کنید. با چرخاندن سریع شیر و اجازه عبور مقدار کمی از تیتروکننده، حبابهای هوا را از نوک شیر خارج کنید. در نهایت، سطح مایع را به صفر یا کمی زیر صفر برسانید. برای زهکشی صبر کنید (حدود ۱ دقیقه) و سپس حجم اولیه را با دقت ۱ mL ± ۰ ثبت کنید (یادداشت ۳).

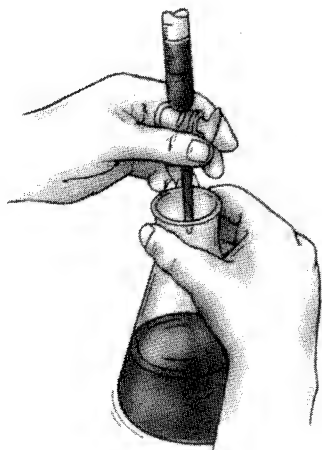
تیتراسیون

شکل ۲۸-۲۲ روش ترجیحی برای دستکاری شیر بورت در شکل ۲۸-۲۲ نشان داده شده است؛ هنگامی که دست شما به صورت نشان داده شده قرار گیرد، هر تمایلی برای حرکت افقی شیر در جهت استقرار محکمتر آن خواهد بود. مطمئن شوید که نوک بورت در داخل ظرف تیتراسیون (معمولاً یک بالن) قرار دارد. تیتروکننده را در حجمهای ۱ میلی لیتری اضافه کنید. نمونه را پیوسته بچرخانید (یا هم بزنید) تا مطمئن شوید که کاملاً مخلوط شده است. با پیشرفت تیتراسیون، اندازه حجمهای اضافه شده را کاهش دهید؛ تیتروکننده را در نزدیکی نقطه پایانی قطره قطره بیفزایید (یادداشت‌های ۴ و ۵). هنگامی که تشخیص دادید تنها به چند قطره دیگر نیاز است، دیواره‌های ظرف را آبکشی کنید (یادداشت ۶). برای تکمیل تیتراسیون اجازه زهکشی (حداقل ۳۰ ثانیه) بدهید. سپس حجم نهایی را مجدداً با دقت ۱ mL ± ۰ ثبت کنید.

یادداشتها

- ۱- استفاده از روغنهای سیلیکون توصیه نمی‌شود؛ از بین بردن آلودگی با چنین موادی، در صورتی که غیرممکن نباشد، مشکل است.
- ۲- مادام که جریان مایع متوقف نشده است، گیرکردن نوک بورت با روغن شیر مسئله‌ای جدی نیست. خارج کردن روغن با حلالهای آلی به بهترین وجه انجام می‌شود. توقف مایع طی تیتراسیون را توسط گرم کردن آرام نوک بورت با یک کبریت روشن می‌توان برطرف کرد.
- ۳- قبل از استفاده مجدد از بورت پس از سوارکردن آن، توصیه می‌شود آن را برای نشت امتحان کنید. بورت را به آسانی با آب پر کنید و مطمئن شوید که حجم خوانده شده با گذشت زمان تغییر نمی‌کند.

۴- بسیاری از شیمیدانان هنگام برخورد با یک تیتراسیون ناآشنای ویژه، یک نمونه اضافی تهیه می‌کنند. از آنجا که این نمونه اضافی جهت آشکارسازی ماهیت نقطه پایانی و ارزیابی تقریبی حجم تیتروکننده مورد نیاز به کار می‌رود، هیچ دقتی در تیتراسیون آن به عمل نمی‌آید. این



شکل ۲۸-۲۲. روش متداول برای دستکاری شیر بورت

قربانی کردن عمدی یک نمونه، اغلب به صرفه‌جویی کلی در زمان تیتراسیون منجر می‌شود.

۵- افزایش حجمهای کوچکتر از یک قطره را می‌توان با خارج کردن حجم کمی از تیتروکننده برای تشکیل قطره در نوک بورت و سپس تماس نوک با دیوارهٔ بالن ممکن ساخت. سپس این قطرهٔ جزئی به طریق ذکر شده در یادداشت ۳ با تودهٔ مایع ترکیب می‌شود.

۶- به جای آبکشی بالن در انتهای تیتراسیون، می‌توان آن را طوری کج کرد و چرخاند که تودهٔ مایع تمام قطره‌های چسبیده به سطح داخلی را دربر گیرد.

۲۸ ز- ۷. دستور کار برای استفاده از بالن حجم‌سنجی

بالنهای حجم‌سنجی را قبل از استفاده باید با پاک‌ساز شست و کاملاً آبکشی کرد. بالنها به‌ندرت به خشک‌کردن نیاز دارند. با وجود این، در صورت لزوم، خشک‌کردن توسط بستن بالن در یک موقعیت وارونه به بهترین نحو انجام می‌شود. واردکردن یک لولهٔ شیشه‌ای متصل به خط خلأ، فرایند را تسریع می‌کند.

توزین مستقیم به داخل بالن حجم‌سنجی

تهیهٔ مستقیم یک محلول استاندارد مستلزم واردکردن جرم معلومی از مادهٔ حل‌شونده به داخل بالن حجم‌سنجی است. یک قیف مخصوص گرد امکان اتلاف جامد طی انتقال را به حداقل می‌رساند. قیف را کاملاً آبکشی و محلولهای شستشو را در بالن جمع‌آوری کنید.

چنانچه انحلال حل‌شونده به‌گرمای داشته باشد، ممکن است روش بالا نامناسب باشد. در عوض، جسم جامد را داخل بشر یا بالن وزن کنید، حلال را بیفزایید، جهت انحلال مادهٔ حل

شونده گرما دهید و بگذارید محلول تا دمای اتاق خنک شود. این محلول را مطابق توضیحات بخش زیر به طور کمی به بالن حجم سنجی منتقل کنید.

انتقال کمی مایع به داخل بالن حجم سنجی

قیفی را داخل گردن بالن حجم سنجی وارد کنید؛ برای انتقال مستقیم مایع از بشر به داخل قیف از میله همزن استفاده کنید. آخرین قطره مایع را با میله همزن از بشر آزاد کنید. هم میله همزن و هم داخل بشر را با آب مقطر، آبکشی و محلول شستشو را مانند قبل به بالن حجم سنجی منتقل کنید. فرایند آبکشی را حداقل دوبار دیگر تکرار کنید.

رقیق کردن تا نشانه

پس از انتقال ماده حل شونده، بالن را تا نیمه پر کنید و محتوی آن را بچرخانید تا انحلال تسریع شود. حلال بیشتری بیفزایید و مجدداً خوب مخلوط کنید. سطح مایع را تقریباً به نشانه برسانید و کمی صبر کنید (حدود ۱ دقیقه)؛ سپس از قطره چکان برای افزایش نهایی حلال مورد نیاز استفاده کنید (یادداشت). درپوش بالن را محکم ببندید و کراراً آن را وارونه کنید تا از مخلوط شدن کامل اطمینان حاصل نمایید. محتوای بالن را به یک بطری ذخیره که یا خشک است یا با چند قسمت کوچک از محلول بالن کاملاً آبکشی شده است انتقال دهید.

ماده حل شونده قبل از رقیق کردن تا نشانه، باید کاملاً حل شود.

یادداشت. در صورتی که سطح مایع به طور تصادفی از نشانه درجه بندی بالاتر رود، که بعضی اوقات اتفاق می افتد، می توان محلول را با تصحیح برای حجم اضافی، نگه داشت. برای مشخص کردن محل هلاله از برجسب استفاده کنید. پس از اینکه بالن خالی شد، مجدداً آن را با آب نشانه حک شده تجاری پر کنید. برای اندازه گیری حجم اضافی مورد نیاز جهت پر کردن بالن طوری که هلاله در محل نشانه برجسب دار قرار گیرد، از بورت استفاده کنید. هنگام محاسبه غلظت محلول، این حجم باید به حجم اسمی بالن اضافه شود.

۲۸ ح. درجه بندی ظروف حجم سنجی

ظرف شیشه ای حجم سنجی به وسیله تعیین جرم یک مایع (معمولاً آب مقطر) با چگالی و دمای معلوم که در وسیله ای موجود است (یا توسط آن وسیله تحویل داده می شود)، مدرج می گردند. از آنجا که چگالی آب با چگالی وزنه ها کاملاً متفاوت است، در انجام درجه بندی باید تصحیح شناوری را انجام داد (بخش ۲۸ د-۴).

محاسبات مربوط به درجه بندی، با اینکه مشکل نیستند، تا حدی گرفتاری دارند. ابتدا، داده های توزین خام با استفاده از معادله ۲۸-۱ برای شناوری تصحیح می شوند. سپس، حجم دستگاه در دمای درجه بندی (T) از تقسیم چگالی مایع در آن دما بر جرم تصحیح شده به دست می آید. در نهایت، این حجم مانند مثال ۲۸-۲، برای دمای استاندارد 20°C تصحیح می شود. جدول ۲۸-۳ برای آسان کردن محاسبات مشکل درجه بندی تهیه شده است. تصحیحات برای شناوری نسبت به وزنه های فولاد زنگ نزن یا برنجی (تفاوت در چگالی بین این دو به اندازه ای کوچک است که می توان از آن صرف نظر کرد) و برای تغییر حجم آب و ظروف شیشه ای در این داده ها گنجانده شده است. از ضرب کردن جرم آب در دمای T در ضریب مناسبی از جدول ۲۸-۳، این جرم به (۱) حجم مربوط در آن دما یا (۲) حجم در دمای 20°C تبدیل می شود.

مثال ۲۸-۳

یک پی پت ۲۵ میلی لیتری که در برابر وزنه های فولاد زنگ نزن در 25°C مدرج شده است، ۲۴٫۹۷۶ g آب تحویل می دهد. با استفاده از داده های جدول ۲۸-۳، حجم تحویل داده شده به وسیله این پی پت را در 25°C و 20°C محاسبه کنید.

$$V = 24.976 \text{ g} \times 1.0040 \text{ mL/g} = 25.08 \text{ mL} : 25^{\circ}\text{C}$$

$$V = 24.976 \text{ g} \times 1.0037 \text{ mL/g} = 25.07 \text{ mL} : 20^{\circ}\text{C}$$

۲۸ ج - ۱. دستورهای کلی برای کار درجه بندی

تمام ظروف حجم سنجی قبل از مدرج کردن باید تا حد امکان عاری از شکست در فیلم آب باشند. بورتها و پی پتها به خشک کردن نیازی ندارند؛ بالنهاهی حجم سنجی باید کاملاً در دمای اتاق عاری از آب و خشک شوند. آب مورد استفاده برای مدرج کردن باید در تعادل گرمایی با محیط اطراف خود باشد. این عمل را می توان با قراردادن آب از قبل در محیط، یادداشت کردن دمای آن در فواصل زمانی متعدد و منتظر بودن تا اینکه دیگر تغییر دمایی رخ ندهد، به بهترین وجه انجام داد. هر چند می توان از یک ترازوی تجزیه ای برای مدرج کردن استفاده کرد، به استثنای حجمهای بسیار کوچک، توزین با دقت میلی گرم برای تمام موارد دیگر کاملاً مناسب است. بنابراین ترازوی تک کفه ای با حساسیت میلی گرم به سهولت مورد استفاده قرار می گیرند. بطریهای توزین با بالنهاهی مخروطی کوچک درپوش دار را می توان به عنوان ظروف دریافت کننده برای مایع درجه بندی به کار برد.

درجه بندی پی پت حجم سنجی

جرم ظرف دریافت کننده درپوشدار خالی را با دقت میلی گرم تعیین کنید. قسمتی از آب به تعادل

جدول ۳-۲۸ حجم اشغال شده توسط ۱۰۰۰ G آبی که در هوا نسبت به وزنه های فولاد زنگ نزن توزین شده است.^۱

حجم، mL		
در دمای T	تصحیح شده به 20°C	دما، T ، $^{\circ}\text{C}$
۱۰۰۰۱۳	۱۰۰۰۱۶	۱۰
۱۰۰۰۱۴	۱۰۰۰۱۶	۱۱
۱۰۰۰۱۵	۱۰۰۰۱۷	۱۲
۱۰۰۰۱۶	۱۰۰۰۱۸	۱۳
۱۰۰۰۱۸	۱۰۰۰۱۹	۱۴
۱۰۰۰۱۹	۱۰۰۰۲۰	۱۵
۱۰۰۰۲۱	۱۰۰۰۲۲	۱۶
۱۰۰۰۲۲	۱۰۰۰۲۳	۱۷
۱۰۰۰۲۴	۱۰۰۰۲۵	۱۸
۱۰۰۰۲۶	۱۰۰۰۲۶	۱۹
۱۰۰۰۲۸	۱۰۰۰۲۸	۲۰
۱۰۰۰۳۰	۱۰۰۰۳۰	۲۱
۱۰۰۰۳۳	۱۰۰۰۳۲	۲۲
۱۰۰۰۳۵	۱۰۰۰۳۴	۲۳
۱۰۰۰۳۷	۱۰۰۰۳۶	۲۴
۱۰۰۰۴۰	۱۰۰۰۳۷	۲۵
۱۰۰۰۴۳	۱۰۰۰۴۱	۲۶
۱۰۰۰۴۵	۱۰۰۰۴۳	۲۷
۱۰۰۰۴۸	۱۰۰۰۴۶	۲۸
۱۰۰۰۵۱	۱۰۰۰۴۸	۲۹
۱۰۰۰۵۴	۱۰۰۰۵۲	۳۰

رسیده در آن دما را با پی پت به ظرف دریافت کننده منتقل کنید، ظرف و محتویات آن را (مجدداً با دقت میلی گرم) وزن و جرم آب تحویل داده شده را از تفاوت این دو جرم، محاسبه کنید. با کمک جدول ۳-۲۸، حجم تحویل داده شده را حساب نمایید. چند بار مدرج کردن را تکرار کنید؛

۱. تصحیحات برای شناوری (وزنه های فولاد زنگ نزن) و تغییر در حجم ظرف اعمال شده است.

میانگین حجم تحویل داده شده و انحراف استاندارد آن را محاسبه کنید.

درجه‌بندی بورت

بورت را با آبی که در آن دما به تعادل رسیده است پر کنید و مطمئن شوید که هیچ حباب هوایی در نوک آن وجود ندارد. حدود یک دقیقه برای زهکشی صبر کنید؛ سپس سطح مایع را پایین بیاورید تا ته هلاله روی نشانه 100 ± 0.05 mL تنظیم شود. نوک بورت را با دیوارهٔ بشر تماس دهید تا هر گونه قطرهٔ چسبیده به آن جدا شود. ده دقیقه صبر کنید و مجدداً حجم را بخوانید، در صورتی که شیر خوب آب‌بندی شده باشد، نباید تغییر محسوسی مشاهده شود. طی این مدت، بالن مخروطی 125 میلی‌لیتری با درپوش پلاستیکی را (با دقت میلی‌گرم) وزن کنید.

پس از اطمینان از آب‌بندی شیر، تقریباً 10 mL از آب را به‌کندی (در حدود 10 mL/min) به بالن انتقال دهید. نوک بورت را به دیوارهٔ بالن تماس دهید. یک دقیقه صبر کنید. حجمی را که ظاهراً تحویل داده شده است (با دقت 10 ± 0.05 mL) یادداشت و مجدداً بورت را پر کنید. بالن و محتویات آن را با دقت میلی‌گرم وزن کنید، تفاوت بین این جرم و مقدار اولیه، جرم آب تحویل داده شده را در اختیار قرار می‌دهد. برای تبدیل این جرم به حجم واقعی از جدول ۲۸-۳ استفاده کنید. حجم ظاهری را از حجم واقعی کم کنید. این تفاوت، تصحیحی است که باید برحجم ظاهری اعمال شود تا حجم واقعی به دست آید. مدرج‌کردن را تا هنگامی که توافقی در محدودهٔ 100 ± 0.05 mL حاصل شود، تکرار کنید.

مجدداً از نشانهٔ صفر شروع کنید، این بار با تحویل دادن حدود 20 mL به ظرف دریافت‌کننده، مدرج‌کردن را تکرار کنید. بورت را در فواصل 10 میلی‌لیتری در حجم کل آن امتحان کنید. یک منحنی از تصحیحی که باید اعمال شود برحسب حجم تحویل داده شده تهیه کنید. تصحیح مربوط به هر فاصله را می‌توان از روی این منحنی تعیین کرد.

درجه‌بندی بالن حجم‌سنجی

بالن تمیز و خشکی را با دقت میلی‌گرم وزن کنید. سپس با آب به تعادل رسیده در آن دما تا نشانه پر و مجدداً وزن کنید. با کمک جدول ۲۸-۳ حجمی را که بالن دربر می‌گیرد محاسبه کنید.

درجه‌بندی بالن حجم‌سنجی نسبت به پی‌پت

مدرج‌کردن بالن حجم‌سنجی نسبت به پی‌پت، روشی عالی برای تقسیم‌کردن نمونه به حجمهای متعدد در اختیار می‌گذارد. این دستور کارها مربوط به یک پی‌پت 50 میلی‌لیتری و یک بالن حجم‌سنجی 500 میلی‌لیتری است، سایر ترکیبات نیز به همین اندازه آسان است. حجمهای 50 میلی‌لیتری را با دقت از پی‌پت به بالن حجم‌سنجی 500 میلی‌لیتری خشک منتقل کنید. محل

هلاله را با برچسب علامتگذاری کنید. برچسب را با لاک الکل بپوشانید تا از ثبات دائمی آن مطمئن شوید. رقیق کردن تا محل برچسب این امکان را فراهم می‌کند که همان پی‌پت دقیقاً یک‌دهم حجم محلول داخل بالون را تحویل دهد. توجه داشته باشید که چنانچه پی‌پت دیگری باید مورد استفاده قرار گیرد، لازم است مجدداً آن را مدرج کنید.

۲۸ ط. دفتر یادداشت آزمایشگاه

دفتر یادداشت آزمایشگاه برای ثبت نتایج اندازه‌گیریها و مشاهدات مربوط به یک تجزیه مورد نیاز است. دفتر یادداشت باید با صفحاتی که متوالیاً شماره‌گذاری شده‌اند، به طور دائمی صحافی شده باشد (در صورت لزوم، صفحات باید قبل از وارد کردن هرگونه اطلاعاتی، شماره‌گذاری شوند). چند صفحه اول را برای فهرست مطالب اقلام به دست آمده روزآمد در نظر بگیرید.

۲۸ ط ۱. قواعد نگهداری دفتر یادداشت آزمایشگاه

۱- تمام داده‌ها و مشاهدات را با مرکب مستقیماً در دفتر آزمایشگاه ثبت کنید. تمیزی مطلوب است، اما این تمیزی نباید با رونویسی کردن داده‌ها از یک ورقه کاغذ به دفتر یادداشت یا از یک دفتر یادداشت به دیگری به دست آید. خطر نابجا نوشتن یا رونویسی کردن نادرست داده‌های بحرانی، و بنابراین ضایع کردن یک آزمایش مورد قبول نیست.

۲- برای هر یک از اقلام ثبت‌شده یا هر سری از آنها، یک عنوان یا ردیف به کار ببرید. مثلاً، سری داده‌های وزنی مجموعه‌ای از بوت‌های خالی را باید تحت عنوان «جرم بوت‌های خالی» (یا چیزی مشابه) ثبت کرد و جرم هر بوت را باید با همان عدد یا حرفی که برای مشخص کردن بوت به کار رفته است، مشخص نمود.

۳- هر صفحه از دفتر یادداشت را زمانی که مورد استفاده قرار می‌گیرد تاریخ‌گذاری کنید.

۴- هرگز مطلب ثبت‌شده نادرست را پاک یا محو نکنید. در عوض، آن را با یک خط افقی، خط زده و مطلب صحیح را تا حد امکان نزدیک آن بنویسید. روی اعداد نادرست چیزی ننویسید، ممکن است با گذشت زمان تشخیص مطلب ثبت‌شده صحیح از نادرست غیرممکن شود.

۵- هرگز صفحات دفتر یادداشت را جدا نکنید. روی هر صفحه‌ای که باید نادیده گرفته شود خطوط قطری بکشید. دلیل نادیده گرفتن صفحه را به اختصار بنویسید.

به خاطر داشته باشید تنها در صورتی می‌توانید یک اندازه‌گیری تجربی را دور بریزید که مطمئن باشید یک خطای تجربی انجام داده‌اید. بنابراین، مشاهدات تجربی را باید با دقت و به محض وقوع آنها در دفتر یادداشت خود ثبت کنید.

مطلب ثبت شده نادرست را هرگز نباید در دفتر یادداشت آزمایشگاهی پاک کرد، در عوض باید آن را خط زد.

۲۸ ط - ۲. قطع دفتر یادداشت

در رابطه با قطع دفتر یادداشت باید با مربی مشورت کرد [۱۱]. یک قرارداد شامل استفاده متوالی از تمام صفحات برای ثبت داده‌ها و مشاهدات در هنگامی است که آنها به وقوع می‌پیوندند. سپس تجزیه کامل بر روی صفحه در دسترس بعدی مقابل خلاصه می‌شود (یعنی، صفحات چپ و راست مقابل هم). اولین صفحه از دو صفحه مقابل مانند آنچه که در شکل ۲۸-۲۳ نشان داده شده است، باید شامل اقلام زیر باشد:

- ۱- عنوان آزمایش «تعیین وزنی کلرید»،
- ۲- خلاصه‌ای از اصولی که تجزیه بر آن مبتنی است،
- ۳- خلاصه کاملی از دستگاه توزین، حجم‌سنجی و / یا وسیله‌ای که داده‌های مورد نیاز برای محاسبه نتایج را در اختیار می‌گذارد،
- ۴- گزارش بهترین مقدار برای مجموعه و ذکر دقت آن

دومین صفحه (مقابل) باید شامل موارد زیر باشد:

- ۱- معادلاتی برای واکنشهای اصلی در تجزیه،
- ۲- معادله‌ای که نشان می‌دهد چگونه نتایج محاسبه شده‌اند،
- ۳- خلاصه‌ای از مشاهداتی که ظاهراً بر اعتبار یک نتیجه خاص یا به طور کلی بر تجزیه تأثیر می‌گذارند. هر یک از این مشاهدات باید عیناً در زمان مشاهده در دفتر یادداشت ثبت شود.

۲۸ ی. ایمنی در آزمایشگاه

کار در آزمایشگاه شیمی لزوماً درجه‌ای از خطر را دربر دارد؛ حوادث می‌توانند رخ دهند و به وقوع می‌پیوندند. پیروی اکید از قواعد زیر موجب جلوگیری (یا به حداقل رساندن اثر) از وقوع حوادث خواهد شد.

- ۱- قبل از هر چیز، نزدیکترین مکان شستشوی چشم، پتوی آتش خاموش‌کن، دوش و آتش خاموش‌کن را یاد بگیرید. طرز استفاده از هر یک را بیاموزید و در واقع لزوم در استفاده از این تجهیزات، تأمل نکنید.

۲- در تمام اوقات عینک بزنید. عامل بالقوه برای آسیب دیدن جدی و شاید دائمی چشم موجب می‌شود که دانشجویان، مربیان و بازدیدکنندگان در همه اوقات اجباراً عینک مناسب بزنند. قبل از ورود به آزمایشگاه باید عینک زد و تا هنگام ترک آزمایشگاه باید به طور مداوم از

تعیین وزنی کلرید			
کلرید در یک نمونه انحلالپذیر به صورت AgCl رسوب داده شده و به همین صورت وزن گردید.			
وزن نمونه	۱	۲	۳
وزن بطری به اضافه نمونه، g	۲۷٫۶۱۱۵	۲۷٫۲۱۸۵	۲۶٫۸۱۰۵
وزن ظرف منهای نمونه، g	۲۷٫۲۱۸۵	۲۶٫۸۱۰۵	۲۶٫۴۵۱۷
وزن نمونه، g	۰٫۳۹۳۰	۰٫۴۰۸۰	۰٫۳۵۸۸
وزن بوتۀ خالی	۴۰٫۷۹۲۵	۴۲٫۸۳۱۱	۴۱٫۲۴۸۸
	۲۰٫۷۹۲۶	۲۲٫۸۳۱۱	۴۱٫۲۴۸۲
			۴۱٫۲۴۸۳
وزن بوتۀ با AgCl، g	۴۱٫۴۲۹۴	۴۳٫۴۹۲۰	۴۱٫۸۳۲۴
	۴۱٫۴۲۹۷	۴۳٫۴۹۱۴	۴۱٫۸۳۲۳
	۲۱٫۴۲۹۶	۲۳٫۴۹۱۵	
وزن بوتۀ با AgCl، g	۰٫۶۳۷۰	۰٫۶۶۰۴	۰٫۵۸۴۰
درصد Cl^-	۴۰٫۱۰	۴۰٫۰۴	۴۰٫۲۷
میانگین درصد Cl^-		۴۰٫۱۲	
انحراف استاندارد نسبی	۰٫۳ درصد در هزار		
تاریخ شروع	۹۳/۱۱/۱۹		
تاریخ تکمیل	۹۳/۱۱/۱۶		

شکل ۲۸-۲۳. صفحه داده‌های دفتر یادداشت آزمایشگاه

آن استفاده کرد. آسیبهای جدی چشم برای افرادی اتفاق افتاده است که در حال انجام کارهای بی‌زیانی مانند محاسبه یا نوشتن در دفتر یادداشت آزمایشگاه بوده‌اند؛ چنین حوادثی معمولاً در نتیجه قصور شخصی دیگر در کنترل آزمایش رخ می‌دهند. شیشه‌های تجویز شده عادی جایگزین مناسبی برای عینکهای تصویب‌شده توسط اداره ایمنی و سلامت شغلی (OSHA) نیستند. عدسیهای تماسی هرگز نباید در آزمایشگاه مورد استفاده قرار گیرند، زیرا ممکن است بخارات آزمایشگاه با آنها واکنش دهند و اثر زیان‌آوری بر روی چشم داشته باشند.

۳- اکثر مواد شیمیایی در یک آزمایشگاه، سمی، برخی بسیار سمی و بعضی - مانند محلولهای غلیظ اسیدها و بازها - شدیداً خورنده‌اند. از تماس این مایعات با پوست خود اجتناب کنید. در صورت وقوع چنین اتفاقی، بلافاصله سطح متأثر شده را با مقدار فراوانی آب

- شستشو دهید و چنانچه محلول خورنده‌ای روی لباس پاشیده شد، بلافاصله لباس خود را از تن خارج کنید. زمان مهم است؛ شرم و حیا را کنار بگذارید.
- ۴- هرگز اقدام به انجام آزمایش غیرمجاز نکنید. چنین اقدامی موجب سلب صلاحیت بسیاری از مؤسسات می‌شود.
- ۵- هیچ‌وقت به تنهایی در آزمایشگاه کار نکنید؛ اطمینان حاصل کنید که همیشه شخصی در محدودهٔ صدارس هست.
- ۶- هرگز غذا یا نوشابه به داخل آزمایشگاه نیاورید. از ظروف شیشه‌ای آزمایشگاه چیزی ننوشید. در آزمایشگاه سیگار نکشید.
- ۷- همیشه از حباب برای کشیدن مایعات به داخل پی‌پت استفاده کنید، هرگز از دهان خود برای مکیدن استفاده نکنید.
- ۸- کفش مناسب بپوشید (نه کفش راحتی). موی بلند را با یک توری ببندید. روپوش یا پیش‌بند آزمایشگاه مقداری حفاظ فراهم خواهد کرد و ممکن است لازم شود.
- ۹- هنگام لمس اشیایی که گرما داده شده‌اند بی‌نهایت احتیاط کنید؛ شیشه داغ دقیقاً مانند شیشه سرد به نظر می‌رسد.
- ۱۰- همیشه دو انتهای لوله شیشه‌ای را به‌تازگی شکسته شده است با آتش صیقل دهید. هرگز سعی نکنید لوله شیشه‌ای را داخل سوراخ یک چوب پنبه فشار دهید. در عوض، مطمئن شوید که هم لوله و هم سوراخ با آب صابون مرطوب شده‌اند. هنگام واردکردن شیشه به داخل چوب پنبه، دستهای خود را با چند لایه دستمال کاغذی بپوشانید.
- ۱۱- جایی که محتمل است گازهای سمی یا مه‌لک رها شوند از هواکش بخارات استفاده کنید. در امتحان کردن بوها، احتیاط کنید؛ از دست خود برای راندن بخارات بالای ظروف به طرف بینی خود استفاده کنید.
- ۱۲- در هنگام آسیب‌دیدن، مربی را خبر کنید.
- ۱۳- محلولها و مواد شیمیایی را طبق دستور دور بریزید. دور ریختن محلولهای محتوی یونهای فلزات سنگین یا مایعات آلی در دستشویی در بسیاری از مکانها غیرمجاز است؛ دور ریختن چنین مایعاتی به آرایش دیگری نیاز دارد.

مراجع

1. Committee on Analytical Reagents, *Reagent Chemicals*, 8th ed. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1993.
2. United States Department of Commerce, *NIST Standard Reference*

- Materials Catalog, 1992-93, NIST Special Publication 260.* Washington, D. C.: Government Printing Office. 1992.
3. *Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories.* Washington, D. C.: National Academy of Science, 1983.
 4. R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 973A.
 5. R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 974A. Published 1982 American Chemical Society.
 6. R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 976A. Published 1982 American Chemical Society.
 7. *Amer. Lab.*, **1983**, 15(3), 72. Copyright 1983 by International Scientific Communications, Inc.
 8. R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 973A. Published 1982 American Chemical Society.
 9. R. Battiono and A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, **1984**, 64, 51.
 10. *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 1424A; E. S. Beary, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 742.
 11. Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook.* Washington, D. C.: The American Chemical Society, 1985.

روشهای برگزیده تجزیه‌ای

این فصل شامل دستور کارهای مفصل برای انجام تجزیه‌های شیمیایی مختلف است. روشهایی انتخاب شده‌اند تا شما را با فنون تجزیه‌ای که به طور گسترده‌ای به وسیله شیمیدانها مورد استفاده قرار می‌گیرند، آشنا کنند.

اگر قبل از آغاز هر تجزیه، زمانی را به مطالعه دقیق و درک هر مرحله روش، اختصاص دهید و طرحی را در رابطه با زمان و چگونگی اجرای هر مرحله تهیه کنید، شانس موفقیت شما در آزمایشگاه به میزان زیادی افزایش خواهد یافت. به منظور دستیابی به حداکثر کارایی، این مطالعه و طرح‌ریزی باید قبل از آنکه وارد آزمایشگاه شوید انجام گیرد.

هدف بحث این بخش آن است که شما را در کسب عادهای کارآمد در آزمایشگاه یاری کند و بعضی اطلاعات عمومی درباره یک آزمایشگاه شیمی تجزیه در اختیار شما قرار دهد.

اطلاعات زمینه‌ای

قبل از اینکه تجزیه‌ای را شروع کنید، به منظور اجتناب از مشکلات و منابع بالقوه خطا که در تمام روشهای تجزیه‌ای موجودند، باید از اهمیت هر مرحله در روش کار مطلع شوید. اطلاعات مربوط به این مراحل را معمولاً می‌توان در بخشهای بحث مقدماتی این فصل، فصلهای قبل که در بخش بحث به آنها ارجاع می‌شود و در «یادداشتها» که به دنبال بسیاری از روش کارهای این فصل می‌آیند، یافت. اگر پس از مطالعه این موضوعات هنوز دلیل انجام یک یا چند مرحله از روش را درک نمی‌کنید، قبل از اینکه کار آزمایشگاهی را شروع کنید با مربی خود مشورت نمایید.

صحت اندازه‌گیریها

در بررسی یک روش کار تجزیه‌ای باید تصمیم بگیرید که کدام یک از اندازه‌گیریها را باید با حداکثر دقت و بنابراین با حداکثر توجه و در مقابل، کدام یک را سریعتر و با نگرانی کمتر برای دقت انجام دهید. به طور کلی، اندازه‌گیریهایی که در معادله به کار رفته برای محاسبه نتایج ظاهر می‌شوند باید با حداکثر دقت انجام گیرند. اندازه‌گیریهای باقیمانده را می‌توان و باید به منظور صرفه‌جویی در وقت با دقت کمتری انجام داد. واژه‌های در حدود و تقریباً اغلب برای نشان دادن این امر که اندازه‌گیری نباید به دقت انجام شود به کار می‌روند. مثلاً، موقعی که عدم قطعیت $\pm 0.5 \text{ mL}$ یا حتی $\pm 5 \text{ mL}$ اثر آشکاری روی نتایج ندارد، نباید وقت را هدر دهید و تلاش کنید حجم را تا $\pm 0.2 \text{ mL}$ یا $\pm 0.1 \text{ mL}$ اندازه‌گیری نمایید.

در بعضی از روشهای کار با عبارتی مانند «سه نمونه ۵ گرمی را با دقت 1 mg وزن کنید» برخورد می‌شود. در اینجا، نمونه‌های حدود 0.4 g تا 0.6 g قابل قبول‌اند، اما وزن آنها باید تا حدود 1 mg مشخص شود. تعداد ارقام بامعنی در ذکر مشخصات یک حجم یا وزن نیز راهنمایی برای دقتی است که باید در انجام اندازه‌گیری به کار برده شود. مثلاً، عبارت « 100.0 mL از یک محلول را به بشر اضافه کنید» نشان می‌دهد که شما باید حجم را به دقت با یک بورت یا پی‌پت که عدم قطعیت آن حدود 0.2 mL یا $\pm 0.1 \text{ mL}$ است اندازه بگیرید. در مقابل، اگر در دستور کارها « 10 mL اضافه کنید» ذکر شود، اندازه‌گیری می‌تواند با یک استوانه مدرج انجام گیرد.

استفاده از وقت

قبل از آن که شروع به کار کنید، باید به دقت نیاز زمانی چند عمل واحد درگیر در یک تجزیه را مطالعه کنید. چنین مطالعاتی مشخص می‌کند که بعضی از عملیات به وقت قابل توجهی نیاز دارند، در حالی که وقت آزمایشگر را به مقدار کم گرفته یا اصلاً نمی‌گیرند — مانند موقعی که یک نمونه در یک آون خشک، در یک خشکانه سرد و روی یک اجاق برقی تبخیر می‌شود. شیمیدان با تجربه می‌تواند این زمان انتظار را صرف انجام این عملیات دیگر، یا احتمالاً شروع تجزیه جدیدی کند. بعضی از این افراد ترجیح می‌دهند یک برنامه زمانی برای هر جلسه آزمایشگاهی تهیه کنند تا از اتلاف زمانهایی که هیچ کاری نمی‌توانند انجام دهند دوری جویند.

برنامه‌ریزی زمانی برای تشخیص مراحل یک تجزیه را می‌توان برای یک شب یا بیشتر قطع کرد و همچنین عملیاتی که باید به طور کامل و بدون وقفه انجام شوند نیز لازم است.

واکنشگرها

روش تهیه واکنشگرها ضمیمه بسیاری از دستور کارهاست. قبل از تهیه چنین واکنشگرهایی،

برای اطمینان واریسی کنید تا ببینید آیا این واکنشگرها قبلاً تهیه شده‌اند و روی میز آزمایشگاه برای مصارف عمومی موجودند یا نه.

اگر یک واکنشگر خطرناک باشد. قبل از زمان آزمایشگاهی باید اقدامات لازم را به منظور به حداقل رساندن خطر یا خسارت به عمل آورید. علاوه براین، باید خود را با قواعدی که برای دور ریختن ضایعات مایع و جامد شیمیایی در آزمایشگاه اعمال می‌شود آشنا سازید. این قواعد از یک منطقه کشور به منطقه دیگر و یا حتی در بین آزمایشگاههای مختلف در یک منطقه متفاوت است.

آب

در برخی از آزمایشگاهها از یون‌زداها برای خالص سازی آب استفاده می‌کنند؛ در بعضی دیگر از دستگاههای تقطیر برای این منظور استفاده می‌شود. اصطلاح «آب مقطر» و «آب یون زدوده» در دستور کارهایی که در زیر می‌آیند به جای یکدیگر به کار می‌روند. هر دو برای کار تجزیه‌ای مناسب‌اند.

از آب شیر تنها برای تمیزکردن ابتدایی ظروف شیشه‌ای باید استفاده کنید. سپس وسیله تمیزشده باید با حداقل سه حجم کم از آب مقطر یا یون زدوده آبکشی شود.

۲۹ الف. روشهای وزن سنجی تجزیه

جزئیات مربوط به جنبه‌های عمومی، محاسبات و کاربردهای نوعی تجزیه وزن سنجی در فصل ۶ بحث شده است.

۲۹ الف - ۱. تعیین وزن سنجی کلرید در یک نمونه حل شدنی

محتوای کلرید یک نمک حل شدنی را می‌توان با رسوب دادن آن به صورت نقره کلرید، اندازه گیری کرد:

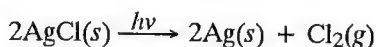


رسوب در یک بوته صافی توزین شده، جمع‌آوری و شسته می‌شود. سپس جرم آن پس از اینکه رسوب در 110°C تا یک جرم ثابت خشک شد، تعیین می‌شود.

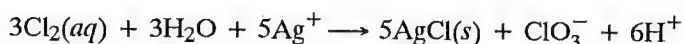
به منظور حذف امکان تداخل آنیون اسیدهای ضعیف (مانند CO_3^{2-}) که نمکهای نقره کم محلول در یک محیط خنثی تشکیل می‌دهند، محلول محتوی نمونه طی رسوبگیری کمی اسیدی نگه‌داشته می‌شود. مقدار نسبتاً اضافی کمی یون نقره برای کاهش انحلالپذیری نقره کلرید لازم است، اما برای به حداقل رساندن هم‌رسوبی نقره‌نیترات، باید از مقدار اضافی زیاد آن اجتناب کرد.

نقره کلرید ابتدا به صورت کلورید تشکیل و سپس به وسیله گرمادادن منعقد می‌شود. نیتریک اسید و مقدار اضافی کم نقره‌نیترات با فراهم کردن غلظت نسبتاً زیاد الکترولیت، انعقاد را تسریع می‌کنند. نیتریک اسید در محلول شستشو، غلظت الکترولیت را ابقا می‌کند و امکان والختی را طی مرحله شستشو از بین می‌برد؛ سپس موقعی که رسوب خشک می‌شود، اسید به محصولات فزّار تجزیه می‌گردد. برای اطلاعات بیشتر در رابطه با خواص و رفتار رسوبهای کلوریدی بخش ۶ الف-۲ را ببینید.

نقره کلرید گرد ریز نیز مانند سایر هالیدهای نقره، متحمل تجزیه نوری می‌شود:



نقره عنصری تولیدشده در این واکنش، مسئول رنگ بنفشی است که در رسوب ظاهر می‌شود. اصولاً، این واکنش به نتایج کم برای یون کلرید منجر می‌شود. اما در عمل، اگر از قرارگرفتن مستقیم و طولانی مدت رسوب در معرض نور خورشید جلوگیری کنید، اثر آن ناچیز است. در صورتی که تجزیه نوری نقره کلرید قبل از صاف کردن انجام گیرد، واکنش اضافی



موجب ازدیاد نتایج می‌شود.

مقداری از تجزیه نوری نقره کلرید هنگام انجام تجزیه معمولی، اجتناب‌ناپذیر است. بهتر است تا قرارگرفتن جامد در معرض منابع نوری شدید را تا حد امکان به حداقل برسانیم. به دلیل اینکه نقره‌نیترات گران است، هر گونه واکنشگر بدون استفاده را باید در یک ظرف ذخیره، جمع‌آوری کرد. به طور مشابه، نقره کلرید رسوب داده شده را باید پس از اینکه تجزیه کامل گردید، نگهداری کرد.^۱

روش کار

سه بوتله صافی چینی یا شیشه‌ای متخلخل با تخلخل متوسط را با حدود ۵ mL از HNO_3 غلیظ به طوری که اسید در هر یک برای ۵ دقیقه باقی بماند، تمیز کنید. برای خارج کردن اسید از بوتله از خلاً (شکل ۲۸-۱۶) استفاده کنید. هر بوتله را سه بار با آب شیر بشوید و سپس خلاً را قطع کنید. سپس، حدود ۵ mL از ۶ M NH_3 بیفزایید و قبل از اینکه آن را از صافی بگذرانید برای حدود ۵ دقیقه منتظر بمانید، در نهایت، هر بوتله را شش تا هشت مرتبه با آب مقطر یا یون زدوده بشوید. به هر بوتله یک برچسب شناسایی بزنید. در حین اینکه سایر مراحل تجزیه انجام می‌شوند، بوتله‌ها را با گرمادادن

۱. نقره را می‌توان از نقره کلرید و واکنشگر باقیمانده به وسیله آسکوربیک اسید بازیابی کرد [۱ تا ۳].

در 110°C تا جرم ثابت خشک کنید. اولین مرحله اول خشک کردن باید حداقل ۱ ساعت به طول انجامد؛ زمان گرمادادن بعدی می تواند قدری کوتاهتر (۳۰ تا ۴۰ دقیقه) باشد. فرایند گرمادادن و خشک کردن باید تا ثابت شدن جرم در محدوده 0.2 mg تا 0.3 mg تکرار شود.

مجهول را به یک بطری توزین انتقال دهید و آن را برای ۱ تا ۲ ساعت در 110°C (شکل ۲۸-۸) خشک کنید؛ بطری و محتوای آن را به منظور خنک شدن تا دمای اتاق در خشکانه قرار دهید. نمونه های مجزا را به روش تفاضلی (با دقت 0.1 mg) در بشرهای 400 mL وزن کنید (یادداشت ۱). هر نمونه را در حدود 100 mL آب مقطر که به آن ۲ تا 3 mL از 6 M HNO_3 اضافه شده است، حل کنید.

به هر یک از محلولهای نمونه سرد به آرامی و با هم زدن خوب، 0.2 M AgNO_3 اضافه کنید تا لخته شدن AgCl مشاهده شود (یادداشتهای ۲ و ۳)؛ سپس ۳ تا 5 mL اضافی بریزید. محلول را تا نزدیکی نقطه جوش گرما دهید و بگذارید ذرات جامد برای حدود ۱۰ دقیقه هضم شوند. برای اطمینان از اینکه رسوبگیری کامل شده است، چند قطره AgNO_3 بیفزایید. چنانچه رسوب بیشتری تشکیل شد، در حدود 3 mL از AgNO_3 بیفزایید، پس از هضم رسوب، کامل شدن رسوبگیری را دوباره امتحان کنید. AgNO_3 مصرف نشده را داخل ظرف ضایعات (نه داخل بطری واکنشگر اصلی) بریزید. درپوش هر بشر را بگذارید و برای حداقل ۲ ساعت، ترجیحاً تا زمان بعدی آزمایشگاه، در جای تاریک نگهداری کنید.

دستور کارهای مربوط به صاف کردن را در بخش ۲۸ و ۲- بخوانید. محلولهای بالای رسوب را از درون بوتله صافیهای توزین شده سرریز کنید. رسوبها را چند بار (در حالی که هنوز در بشرند) با محلول شامل ۲ تا 5 mL از 6 M HNO_3 در لیتر آب مقطر، بشوید؛ این محلولهای شستشو را از درون صافی سرریز کنید. AgCl را با جریان باریکی از محلول شستشو به طور کمی از بشرها به بوتله های مجزا منتقل کنید؛ از همزن میله شیشه ای سرامستیکی برای جدا کردن هر نوع ذراتی که به دیواره های ظرف چسبیده اند، استفاده کنید. شستشو را ادامه دهید تا محلولهای زیر صافی کاملاً عاری از یون Ag^+ شوند (یادداشت ۴).

رسوب را برای حداقل ۱ ساعت در 110°C خشک کنید. بوتله ها را حین اینکه خنک می شوند در خشکانه ای نگهدارید. جرم بوتله ها و محتوای آنها را تعیین کنید. چرخه گرمادادن، خنک کردن و توزین را تکرار کنید تا تفاوت دو توزین متوالی به 0.2 mg برسد. درصد Cl^- در نمونه را محاسبه کنید.

هنگامی که تجزیه کامل شد، رسوبها را با وارد کردن ضربه های آهسته به بوتله ها روی

یک تکه کاغذ براق بریزید. AgCl جمع آوری شده را به ظرف ضایعات نقره منتقل کنید. بوته‌ها را با 6 M HNO_3 پر کنید و بگذارید بماند تا آخرین مقادیر ناچیز AgCl خارج شود.

یادداشتها

- ۱- در رابطه با اندازه مناسب نمونه با مربی مشورت کنید.
- ۲- برای تعیین مقدار تقریبی AgNO_3 مورد نیاز، حجم محلول را براساس اینکه نمونه، NaCl خالص است، محاسبه کنید.
- ۳- برای هر نمونه یک میله همزن جداگانه به کار برید و طی اندازه‌گیری آن را در محلول باقی بگذارید.
- ۴- حجم کمی از محلولهای شستشو را در یک لوله آزمایش جمع آوری و با افزایش چند قطره HCl ، برای حضور Ag^+ امتحان کنید. شستشو هنگامی کامل است که هیچ کدری مشاهده نشود.

از برچسب‌دار بودن بشرها و بوته‌های خود اطمینان حاصل کنید.

هضم یعنی گرم‌دادن رسوب بدون هم‌زدن در محلول مادر، یعنی محلولی که رسوب از آن تشکیل شده است.

۲۹ الف - ۲. تعیین وزنی نیکل در فولاد

بحث

نیکل موجود در یک نمونه فولاد را می‌توان از محیط کمی قلیایی، با محلول الکلی دی‌متیل گلی اکسیم رسوب داد (بخش ۶-د-۳). تداخل آهن (III) به وسیله پوشاندن با تارتریک اسید برطرف می‌شود. محصول با خشک کردن در 110°C عاری از نم می‌گردد.

آهن (III) با یون تارترات یک کمپلکس بسیار پایدار تشکیل می‌دهد که از رسوب دادن آن به صورت $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ در محلولهای کمی قلیایی جلوگیری می‌کند.

مشخصه حجمی بودن نیکل دی‌متیل گلی اکسیم جرم نیکل و لذا مقدار نمونه‌ای را که می‌توان به سرعت تعیین کرد محدود می‌سازد. همچنین باید مراقب بود که مقدار اضافی دی‌متیل گلی اکسیم الکلی به کار رفته، محدود باشد. اگر مقدار خیلی زیاد افزوده شود، غلظت الکال برای

حل کردن مقادیر قابل توجهی از نیکل دی متیل گلی اکسیم به حدی زیاد می شود که به نتایج پایین منجر خواهد شد.

مع هذا، اگر غلظت الكل خیلی کم شود ممکن است مقداری از واکنشگر رسوب کند و باعث خطای مثبت شود.

تهیه محلولها

(الف) دی متیل گلی اکسیم، ۱٪ (w/v). ۱۰ g دی متیل گلی اکسیم را در ۱ L اتانول حل کنید.
(برای حدود ۵۰ رسوبگیری)

(ب) تارتریک اسید، ۱۵٪ (w/v). ۲۲۵ g تارتریک اسید را در آب کافی حل کنید تا ۱۵۰۰ mL محلول تهیه شود. اگر محلول شفاف نیست آن را قبل از استفاده صاف کنید.
(برای حدود ۵۰ رسوبگیری)

روش کار

سه بوتۀ شیشه‌ای متخلخل با تخلخل متوسط را تمیز و علامتگذاری کنید (یادداشت ۱)، آنها را با خشک کردن در 110°C برای حداقل یک ساعت، به جرم ثابت برسانید.
نمونه‌های حاوی بین ۳۰ و ۳۵ mg نیکل (با دقت ۱ mg) را وزن کنید، در بشرهای ۴۰۰ میلی لیتری مجزا بریزید. (یادداشت ۲). هر نمونه را با گرمادادن ملایم در تقریباً ۵۰ mL از ۶ M HCl حل کنید (از هوا استفاده کنید). با احتیاط حدود ۱۵ mL از ۶ M HNO₃ بیفزایید و به آرامی بجوشانید تا تمام اکسیدهای نیتروژنی که ممکن است تولید شده باشند، خارج شوند. محلول را تا ۲۰۰ mL رقیق کنید و تا نقطه جوش گرما دهید. حدود ۳۰ mL از تارتریک اسید ۱۵٪ و به مقدار کافی NH₃ غلیظ اضافه کنید تا بوی ضعیف NH₃ در بخارات بالای محلول تولید شود (یادداشت ۳)؛ سپس ۱ تا ۲ mL دیگر از NH₃ بیفزایید. اگر محلولها در این مرحله زلال نیستند، طبق راهنمایی گفته شده در یادداشت ۴ عمل کنید. محلولها را با HCl اسیدی کنید (بدون بوی NH₃)، تا 60°C الی 80°C گرما دهید و در حدود ۲۰ mL از محلول ۱٪ دی متیل گلی اکسیم بیفزایید. ضمن هم زدن خوب، ۶ M NH₃ اضافه کنید تا مقدار اضافی کمی موجود باشد (بوی ضعیف آمونیاک) و ۱ تا ۲ mL اضافی نیز بیفزایید. بگذارید رسوب برای ۳۰ تا ۶۰ دقیقه هضم شود، آن را برای حداقل ۱ ساعت خنک و صاف کنید.
جامدات را با آب بشوید تا محلولهای شستشو از Cl⁻ عاری شوند (یادداشت ۵).
بوتۀها و محتوای آنها را در 110°C به جرم ثابت برسانید. درصد نیکل در نمونه را گزارش کنید. رسوب خشک، ترکیب $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$ را دارد (۲۸۸٫۹۲ g/mol).

یادداشتها

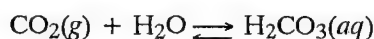
- ۱- بوت‌ه صافیهای چینی با تخلخل متوسط یا بوت‌ه‌های گوجه با لایسی شیشه‌ای را می‌توان در این اندازه‌گیری به جای بوت‌ه‌های شیشه‌ای متخلخل به کار برد.
- ۲- برای هر نمونه از یک میلی‌ه همزن جداگانه استفاده کنید و آن را در تمام مدت در بشر باقی بگذارید.
- ۳- وجود یا عدم وجود مقدار اضافی NH_3 به آسانی با بوی آن مشخص می‌شود؛ از حرکت موجی دستتان برای راندن بخارات به سمت بینی خود استفاده کنید.
- ۴- در صورتی که با افزایش NH_3 ، $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ تشکیل شود، محلول را با HCl اسیدی کنید، تارتریک اسید اضافی بیفزایید و مجدداً خنثی کنید. یا اینکه، ذرات جامد را به وسیله صاف کردن خارج کنید. شستشوی کامل با محلول $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ داغ الزامی است؛ محلولهای شستشو با محلول محتوی توده نمونه مخلوط می‌شوند.
- ۵- محلولهای شستشو را با جمع‌آوری یک قسمت کوچک در لوله آزمایش، اسیدی کردن با HNO_3 و افزایش یک یا دو قطره از 0.1 M AgNO_3 برای Cl^- امتحان کنید. شستشو هنگامی کامل است که هیچ کدری مشاهده نشود.

۲۹ ب. تیتراسیونهای خنثی شدن

تیتراسیونهای خنثی شدن با استفاده از محلولهای استاندارد اسیدها یا بازهای قوی انجام می‌شوند. در حالی که یک محلول منفرد (از هر اسید یا باز) برای تیتراسیون یک نوع معین آنالیت کافی است، برای تعیین دقیقتر نقطه پایانی در صورتی که به تیتراسیون معکوس نیاز باشد، بهتر است محلولهای استاندارد از هم اسید و هم باز در دسترس باشد. غلظت یک محلول با تیتراسیون در مقابل یک استاندارد اولیه مشخص می‌شود، سپس غلظت استاندارد دیگر از نسبت باز / اسید (یعنی، حجم اسید لازم برای خنثی کردن 100.0 mL باز) به دست می‌آید.

۲۹ ب- ۱. اثر دیوکسید جوب روی تیتراسیونهای خنثی شدن

آب در حال تعادل با جو، در نتیجه تعادل زیر نسبت به کربنیک اسید 10^{-5} M است.



در این سطح غلظت، مقدار باز 0.1 M مصرف شده به وسیله کربنیک اسید در یک تیتراسیون نوعی، صرف نظر کردنی است. مع‌هذا، با واکنشگرهای رقیقتر (0.05 M و کمتر)، آب به کار رفته به عنوان حلال برای آنالیت و برای تهیه واکنشگرها باید با جوشاندن برای مدتی کوتاه، عاری از کربنیک اسید شود.

آبی که به جای یون زدایی با تقطیر خالص سازی شده باشد، اغلب با کربن دیوکسید ابرسیر شده است و بنابراین ممکن است محتوی آن قدر اسید باشد که بر نتایج تجزیه تأثیر بگذارد.^۱ دستور کارهایی که در زیر می آیند براساس این فرض استوارند که مقدار کربن دیوکسید در مخزن آب را بدون ایجاد خطاهای جدی می توان نادیده گرفت. برای بحث بیشتر بر روی آثار کربن دیوکسید در تیتراسیونهای خنثی شدن، بخش ۱۲ الف - ۳ را ببینید.

۲۹ ب - ۲. تهیه محلولهای شناساگر برای تیتراسیونهای خنثی شدن

بحث

نظریه شناساگرهای باز / اسید در بخش ۱۰ الف - ۲ بحث شده است. برای هر pH در گستره بین ۱ و ۱۳، عملاً یک واکنشگر وجود دارد [۴]. دستور کارهای مربوط به تهیه محلول شناساگرهای مناسب برای تیتراسیونهای خنثی شدن در زیر آمده است.

روش کار

محلولهای ذخیره معمولاً محتوی بین ۵ و ۱۰ g شناساگر در لیترند. (یک لیتر از شناساگر برای صدها تیتراسیون کافی است.)
(الف) سبز برموکروزول. نمک سدیم را مستقیماً در آب مقطر حل کنید.
(ب) فنول فتالین، تیمول فتالین. شناساگر جامد را در محلول شامل ۸۰۰ mL اتانول و ۲۰۰ mL آب مقطر یا یون زدوده حل کنید.

۲۹ ب - ۳. تهیه محلولهای هیدروکلریک اسید رقیق

بحث

تهیه و استاندارد کردن اسیدها در بخشهای ۱۲ الف - ۱ و ۱۲ الف - ۲ بررسی شدند.

روش کار

برای یک محلول ۰.۱ M، حدود ۸ mL از HCl غلیظ را به حدود ۱ L آب مقطر بیفزایید (یادداشت). به طور کامل مخلوط و در یک بطری درپوش دار شیشه ای ذخیره کنید.

۱. آبی را که در نظر است برای تیتراسیونهای خنثی شدن به کار رود می توان با افزایش ۵ قطره فنول فتالین به یک حجم ۵۰۰ میلی لیتری امتحان کرد. کمتر از ۲ و تا ۳ mL از OH^- ۰.۱ M برای تولید اولین رنگ صورتی ثابت شناساگر باید کافی باشد. اگر حجم بیشتری مصرف شود، باید آب را قبل از اینکه برای تهیه محلولهای استاندارد یا حل کردن نمونه ها به کار برده شود، جوشانید و سرد کرد.

یادداشت

اگر تهیه محلولهای بسیار رقیق ($M 0.05 <$) مورد نظر است، بهتر است CO_2 آب را با جوشاندن مقدماتی خارج کنیم.

۲۹ ب - ۴. تهیه سدیم هیدروکسید عاری از کربنات

بحث

برای اطلاع از طرز تهیه و استاندارد کردن بازها بخشهای ۱۲ الف - ۳ و ۱۲ الف - ۴ را ببینید.

روش کار

مطابق راهنمایی مربی، یک بطری برای ذخیره محفوظ تهیه کنید (شکل ۱۲-۲؛ همچنین یادداشت ۱). ۱ L آب مقطر را به بطری ذخیره منتقل کنید (یادداشت بخش ۲۹ ب - ۳ را ببینید). ۴ تا ۵ mL از ۵۰٪ NaOH را به درون یک ظرف کوچک بریزید (یادداشت ۲)، آن را به آب بیفزایید و خوب مخلوط کنید. در دستکاری NaOH ۵۰٪ بی نهایت دقت کنید، زیرا بسیار خورنده است. در صورتی که واکنشگر با پوست شما تماس یافت، فوراً سطح تماس را با مقدار زیادی آب شستشو دهید. محلول را از تماس غیر ضروری با جو محافظت کنید.

یادداشتها

۱- محلول بازی را که در طول دو هفته مورد استفاده قرار خواهد گرفت می توان در یک بطری پلی اتیلنی در پوش دار بی منفذ نگهداری کرد. پس از هر بار یادداشت باز، ضمن فشار دادن بطری، در پوش آن را محکم ببندید تا هوای موجود در بالای واکنشگر به حداقل برسد. بطری در اثر استفاه زیاد به عنوان ظرفی برای بازها، شکننده می شوند.

۲- مطمئن شوید که تمام Na_2CO_3 جامد موجود در ۵۰٪ NaOH در ته ظرف ته نشین شده است و مایع سرریز شده کاملاً زلال است. در صورت لزوم، باز را از درون لایه شیشه ای قرار گرفته در یک بوتله کوچ صاف کنید؛ محلول زیر صافی زلال را در یک لوله آزمایش قرار گرفته در بالن صافی، جمع آوری کنید.

۲۹ ب - ۵. تعیین نسبت اسید / باز

بحث

در صورتی که هم محلول اسید و هم محلول باز تهیه شده اند، تعیین نسبت اختلاط خجمی آنها سودمند است. اطلاع از این نسبت و غلظت یک محلول، محاسبه مولاریته دیگری را ممکن می سازد.

روش کار

دستور کارهای مربوط به استفاده از بورت در بخشهای ۲۸ ز-۴ و ۲۸ ز-۶ داده شده است؛ در صورت لزوم این دستور کارها را بررسی کنید. یک لوله آزمایش یا یک بشر کوچک بر روی سر بورت که محلول NaOH را نگه می دارد قرار دهید تا تماس محلول و جوّ را به حداقل برساند.

حجمهای اولیه اسید و باز را در بورتها با دقت 0.1 mL ثبت کنید. ۳۵ تا 40 mL اسید را به داخل یک بالن مخروطی 250 میلی لیتری منتقل کنید. نوک بورت را با جدار داخلی دیواره بالن تماس دهید و با حجم کمی از آب مقطر آبکشی کنید. دو قطره فنول فتالئین بیفزایید (یادداشت ۱) و سپس به مقدار کافی محلول باز اضافه کنید تا رنگ صورتی مشخصی ایجاد شود. قطره قطره اسید بیفزایید تا رنگ محلول زایل شود و مجدداً دیواره های بالن را آبکشی کنید. با دقت باز اضافه کنید تا دوباره محلول به رنگ صورتی کم رنگی درآید و برای حداقل 30 s ثابت باقی بماند (یادداشت های ۲ و ۳). حجم نهایی بورت را ثبت کنید (مجدداً با دقت 0.1 mL). تیتراسیون را تکرار نمایید. نسبت حجمی باز / اسید را محاسبه کنید. نسبتهای حاصل از تیتراسیونهای تکراری باید در محدوده ۱ تا 2 ppt قرار گیرند. در صورت لزوم برای رسیدن به این مرتبه از دقت، تیتراسیونهای اضافی انجام دهید.

یادداشتها

۱- نسبت حجمی را می توان به وسیله شناساگری مانند سبز برموکروزول که گستره تغییر رنگ اسیدی دارد نیز تعیین کرد. اگر NaOH به کربنات آلوده شود، نسبت به دست آمده با این شناساگر با نسبت به دست آمده با فنول فتالئین تفاوت چشمگیری خواهد داشت. به طور کلی، نسبت باز / اسید باید با شناساگری که در تیتراسیونهای بعدی مورد استفاده قرار می گیرد، ارزیابی شود.

۲- می توان قطره های جزئی تشکیل و با دیواره های بالن تماس داد و سپس با مقدار کمی آب به درون بالن آبکشی کرد.

۳- به محض اینکه CO_2 از جوّ جذب شود، نقطه پایانی فنول فتالئین محو می گردد.

۲۹ ب- ۶ استاندارد کردن هیدروکلریک اسید با سدیم کربنات

بحث

بخش ۱۲ الف- ۲ را ببینید.

روش کار

مقداری Na_2CO_3 استاندارد اولیه را در 110°C برای حدود ۲ ساعت خشک (شکل ۲۸-۸) و در خشکانه‌ای خنک کنید. نمونه‌های منفرد 20° تا 25° گرمی را (با دقت 0.1 mg) وزن کنید و در بالنهای مخروطی 250 میلی‌لیتری بریزید و هر یک را در حدود 50 mL آب مقطر حل کنید. ۳ قطره سبز برموکروزول بیفزایید و تا تغییر رنگ محلول از آبی به سبز، با HCl تیترو کنید. محلول را برای ۲ تا ۳ دقیقه بجوشانید، تا دمای اتاق خنک (یادداشت ۱) و تیتراسیون را کامل کنید (یادداشت ۲).

با تیتراسیون تقریباً 100 mL از 0.05 M NaCl و ۳ قطره شناساگر، تصحیحی برای شناساگر به دست آورید. کمی بجوشانید، خنک کنید و تیتراسیون را کامل نمایید. حجم مصرف‌شده برای شاهد را از حجمهای تیتراسیون کم کنید. غلظت محلول HCl را محاسبه کنید.

یادداشتها

۱- با خارج شدن CO_2 در اثر گرما، شناساگر باید از سبز به آبی تغییر رنگ بدهد. چنانچه تغییر رنگی صورت نگیرد، اسید اضافی افزوده شده است. این اسید اضافی را با باز تیتراسیون معکوس کنید، به شرط اینکه نسبت ترکیب باز / اسید معلوم باشد؛ در غیر این صورت، نمونه باید دور ریخته شود.

۲- برای دستیابی به نقطه پایانی مطمئنتر، بهتر است تیتراسیون معکوس با باز انجام شود.

۲۹ ب- ۷. استاندارد کردن سدیم هیدروکسید با پتاسیم هیدروژن فتالات

بحث

بخش ۱۲ الف- ۴ را ببینید.

روش کار

مقداری پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد اولیه (KHP) را برای حدود ۲ ساعت در 110°C خشک (شکل ۲۸-۸) و در خشکانه‌ای خنک کنید. نمونه‌های مجزای 7° تا 8° گرمی را (با دقت 0.1 mg) وزن کنید، در بالنهای مخروطی 250 میلی‌لیتری بریزید و هر یک را در 50 تا 75 mL آب مقطر حل کنید. ۲ قطره فنول فتالین بیفزایید و تا هنگامی که رنگ صورتی شناساگر به مدت 30 s ثابت باقی بماند، با باز تیترو کنید (یادداشت ۳). غلظت محلول NaOH را محاسبه کنید.

یادداشت

برای حصول نقطه پایانی دقیقتر، بهتر است تیتراسیون معکوس با اسید انجام شود. حجم مصرفی برای تیتراسیون معکوس را ثبت کنید. جهت محاسبه حجم نهایی باز مصرفی در تیتراسیون، از نسبت باز / اسید استفاده کنید.

۲۹ ب- ۸. تعیین پتاسیم هیدروژن فتالات در یک نمونه ناخالص

بحث

نمونه مجهول شامل مخروطی از KHP و یک نمک خنثی است. این تجزیه به سهولت همراه با استاندارد کردن باز انجام می شود.

روش کار

برای مقدار مناسب نمونه با مربی مشورت کنید. سپس دستور کارهای بخش ۲۹ ب- ۷ را دنبال کنید.

۲۹ ب- ۹. تعیین مقدار اسید سرکه و شراب

بحث

مقدار کل اسید سرکه یا شراب به آسانی به وسیله تیتراسیون با یک باز استاندارد تعیین می شود. با وجود اینکه اسیدهای دیگری نیز وجود دارند، مرسوم است که مقدار اسید سرکه را برحسب استیک اسید که اسید اصلی سرکه است گزارش کنند. به طور مشابه، با اینکه اسیدهای دیگری نیز در نمونه وجود دارند، محتوای اسید شراب برحسب تارتریک اسید موجود بیان می شود. اغلب سرکه ها حدود ۵٪ (w/v) اسید دارند که به صورت استیک اسید بیان می شود؛ شرابها معمولاً محتوی کمتر از ۱٪ (w/v) اسیدند که به صورت تارتریک اسید بیان می شود.

روش کار

(الف) در صورتی که نمونه مجهول سرکه است (یادداشت ۱)، mL ۲۵۰۰ از آن با پی پت به داخل یک بالن حجم سنجی ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و با آب مقطر تا خط نشانه رقیق کنید. خوب مخلوط کنید و حجمهای ۵۰۰ میلی لیتری را با پی پت به داخل بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری بریزید. حدود mL ۵۰ آب و ۲ قطره فنول فتالین به هر یک بیفزایید (یادداشت ۲) و تا ظهور اولین رنگ صورتی ثابت (۳۰ s ~) با ۱ M NaOH ۰٫۱ استاندارد تیترو کنید. مقدار کل اسید سرکه را به صورت درصد (w/v) CH_3COOH (۶۰٫۵۳ g/mol) گزارش کنید.

(ب) در صورتی که نمونه مجهول شراب است، حجمهای ۵۰ و ۱۰۰ میلی لیتری را با پی پت داخل بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری بریزید، تقریباً ۵۰ mL آب مقطر و ۲ قطره فنول فتالین به هر یک اضافه کنید (یادداشت ۲) و تا ظهور اولین رنگ صورتی ثابت (۳۰ s) تیترا کنید.

مقدار کل اسید در نمونه شراب را به صورت درصد (w/v) تارتریک اسید $C_2H_4O_2(COOH)_2$ (۱۵۰ و ۹۰ g/mol) گزارش کنید (یادداشت ۳).

یادداشتها

۱- مقدار کل اسید سرکه محتوی بطری در معرض هوا کاهش می یابد. توصیه می شود نمونه های مجهول در ظروف جداگانه با درپوش محکم ذخیره شوند.

۲- در صورت نیاز به ایجاد تغییر رنگ قابل رؤیت در نمونه های رنگی، مقدار شناساگر مورد استفاده باید افزایش یابد.

۳- تارتریک اسید دو هیدوژن اسیدی دارد که هر دو در نقطه پایانی فنول فتالین تیترا می شوند.

۲۹ ب - ۱۰. تعیین سدیم کربنات در یک نمونه ناخالص

بحث

تیتراسیون سدیم کربنات در رابطه با استفاده از آن به عنوان یک استاندارد اولیه در بخش ۱۲ الف - ۲ بحث شد. برای تعیین کربنات در نمونه مجهولی که عاری از آلاینده های مزاحم است نیز همان ملاحظات به کار می رود.

روش کار

مجهول را برای ۲ ساعت در $110^{\circ}C$ خشک و سپس در خشکانه ای خنک کنید. برای مقدار مناسب نمونه با مربی مشورت کنید. سپس دستور کارهای بخش ۲۹ ب - ۶ را دنبال کنید.

درصد Na_2CO_3 را در نمونه گزارش کنید.

۲۹ ب - ۱۱. تعیین نیتروژن آمین با روش کلدال

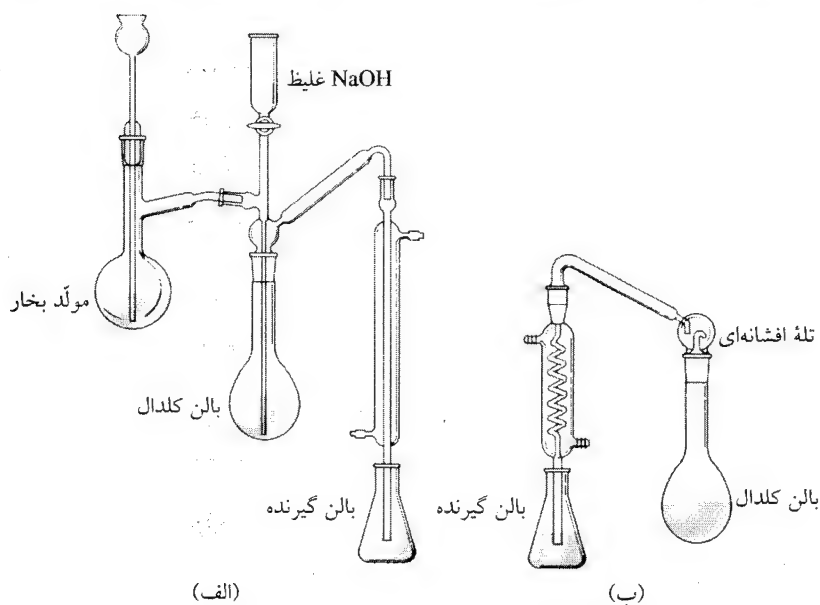
بحث

این دستور کارها برای تعیین پروتئین در موادی مانند غذا، آرد گندم، محصولات ماکارونی، حبوبات خشک و خوراک حیوانات اهلی مناسب اند. یک اصطلاح ساده، تجزیه مجهولهای

حاوی شکلهای اکسیده بالاتر نیتروژن را ممکن می سازد [۵]. در روش کلدال (بخش ۱۲ ب- ۱ را ببینید) نمونه آلی در سولفوریک اسید داغ هضم می شود که کربن و هیدروژن نمونه را به CO_2 و H_2O و نیتروژن آمین را به آمونیوم سولفات تبدیل می کند. پس از خشک شدن، سولفوریک اسید با افزایش مقدار اضافی سدیم هیدروکسید غلیظ خنثی می شود. سپس آمونیاک آزاد شده به این روش، به داخل مقدار اضافی اندازه گیری شده ای از محلول استاندارد یک اسید، تقطیر و اضافی آن به وسیله تیتراسیون معکوس با باز استاندارد تعیین می شود. تجهیزات نوعی برای یک دستگاه تقطیر کلدال در شکل ۱-۲۹ نشان داده شده است. بالن گردن بلند را که هم برای هضم و هم برای تقطیر به کار برده می شود، بالن کلدال می نامند. در دستگاه شکل ۱-۲۹ الف، با باز کردن جزئی شیر مربوط به ظرف ذخیره NaOH ، باز به آرامی اضافه می شود؛ سپس آمونیاک آزاد شده به وسیله تقطیر با بخار به بالن دریافت کننده حمل می گردد.

در روش دیگر (شکل ۱-۲۹ ب) محلول غلیظی از سدیم هیدروکسید به دقت از جدار بالن کلدال به داخل آن ریخته می شود تا لایه ثانویه پایینتری تشکیل دهد. سپس قبل از اینکه اتلاف آمونیاک صورت گیرد، بالن به سرعت به یک تله افشانه و یک چگالنده معمولی، متصل می شود. اکنون دو لایه به آرامی با چرخاندن بالن مخلوط می شوند.

به منظور جمع آوری کمی آمونیاک، لازم است انتهای چگالنده طی مرحله تقطیر در داخل



شکل ۱-۲۹. دستگاه تقطیر کلدال

مایع موجود در بالن دریافت‌کننده قرار گیرد. به هر حال، انتهای چگالنده باید قبل از قطع گرمادادن، خارج شود، در غیر این صورت، مایع به داخل دستگاه مکیده خواهد شد. دواروش معمولاً برای جمع‌آوری و اندازه‌گیری آمونیاک آزادشده از نمونه به کار برده می‌شود. در روش اول، آمونیاک به داخل حجم اندازه‌گیری شده‌ای از اسید استاندارد، تقطیر می‌شود. پس از اینکه تقطیر کامل شد، اسید اضافی با باز استاندارد تیتراسیون معکوس می‌شود. به دلیل قدرت اسیدی یونهای آمونیوم موجود در نقطه هم‌ارزی، به یک شناساگر با گستره تغییر رنگ اسیدی نیاز است. روش مناسب دیگر که فقط به یک محلول استاندارد نیاز دارد، شامل جمع‌آوری آمونیاک در مقدار اضافی اندازه‌گیری نشده‌ای از بوریک اسید است که آمونیاک را به وسیله واکنش زیر نگه می‌دارد:



یون دی‌هیدروژن بورات یک باز تقریباً قوی است که می‌توان آن را با یک محلول استاندارد هیدروکلریک اسید تیترا کرد:



در نقطه هم‌ارزی، محلول محتوی بوریک اسید و یونهای آمونیوم است؛ پس مجدداً به یک شناساگر با گستره تغییر رنگ اسیدی (مانند سبز برموکروزول) نیاز داریم.

روش کار

تهیه نمونه‌ها

برای اندازه نمونه با مربی مشورت کنید. در صورتی که مجهول گردی است (مانند غذا)، نمونه‌ها را روی کاغذ صافیهای ۹ سانتیمتری وزن کنید (یادداشت ۱). کاغذ را اطراف نمونه تا کرده و هر یک را در یک بالن کلدال بیندازید (کاغذ از چسبیدن نمونه به گردن بالن جلوگیری می‌کند). در صورتی که مجهول گرد نیست (مانند حبوبات یا ماکارونی) می‌توان نمونه‌ها را به روش تفاضلی مستقیماً در بالنهای کلدال توزین کرد. ۲۲۵ mL از H_2SO_4 غلیظ، ۱۰ g K_2SO_4 و کاتالیزگر (یادداشت ۲) به هر بالن اضافه کنید.

هضم

بالنها را در یک وضعیت کج زیر هود یا محفظه هضم تهویه شده ببینید. به آرامی تا جوش گرما دهید. در صورت ایجاد کف زیاد، گرمادادن را به طور موقت قطع کنید؛ هرگز اجازه

ندهید کف به گردن بالن برسد. به محض اینکه کف از بین رفت و اسید شدیداً شروع به جوشیدن کرد، می توان نمونه ها را به حال خود گذاشت و طی این مدت دستگاه تقطیر را سوار کرد. هضم را تا زمانی که محلول بی رنگ یا کمی زرد شود، ادامه دهید؛ این عمل ممکن است برای بعضی مواد ۲ تا ۳ ساعت طول بکشد. در صورت لزوم، با احتیاط مقداری اسید به جای اسید تلف شده در اثر تبخیر اضافه کنید.

هنگامی که هضم کامل شد، گرمادادن را قطع کنید. اجازه دهید بالنها تا دمای اتاق خنک شوند؛ چنانچه محتویات بالن علائم سفت شدن را نشان می دهند، بالنها را بچرخانید. با احتیاط ۲۵۰ mL آب به هر بالن بیفزایید و مجدداً بگذارید محلول تا دمای اتاق خنک شود.

تقطیر آمونیاک

دستگاه تقطیری مانند آنچه در شکل ۲۹-۱ نشان داده شده است به کار ببرید. با پی پت ۵۰۰ mL از ۱ M HCl را استاندارد را داخل بالن دریافت کننده بریزید (یادداشت ۳). بالن را طوری ببندید که نوک رابط زیر سطح اسید استاندارد واقع شود. جریان آب را در ژاکت چگالنده برقرار کنید.

بالن کلدال را کج نگه دارید و حدود ۶۰ mL از NaOH، ۵۰٪ (w/v) به آرامی داخل آن بریزید به طوری که مخلوط شدن آن با محلول موجود در بالن به حداقل برسد. محلول سوزآور غلیظ شدیداً خورنده است و باید با احتیاط زیادی دستکاری شود (یادداشت ۴). چند قطعه روی دانه ای (یادداشت ۵) و قطعه کوچکی از کاغذ تورنسل اضافه کنید. بلافاصله بالن کلدال را به تله افشانه متصل سازید. با احتیاط، محتویات بالن را با چرخاندن آرام مخلوط کنید. پس از مخلوط شدن کامل، کاغذ تورنسل باید به رنگ آبی درآید که نشان دهنده بازی بودن محلول است.

محلول را بجوشانید و با سرعت ثابتی تقطیر کنید تا نصف الی یک سوم حجم اولیه باقی بماند. سرعت گرمادادن را کنترل کنید تا از کشیده شدن مایع داخل بالن گیرنده به درون بالن کلدال جلوگیری شود. پس از کامل شدن تقطیر بالن گیرنده را پایین بیاورید تا رابط از مایع کاملاً خالی شود. گرمادادن را قطع و دستگاه را از هم جدا کنید و داخل چگالنده را با مقادیر کمی آب مقطر آبکشی، و آب شستشو را در بالن گیرنده جمع آوری کنید. ۲ قطره سبز برموکروزول به بالن گیرنده بیفزایید و باقیمانده HCl را تا تغییر رنگ شناساگر با ۱ M NaOH را استاندارد، تیترا کنید.

درصد نیتروژن و درصد پروتئین (یادداشت ۶) را در نمونه مجهول گزارش کنید.

یادداشتها

۱- در صورتی که از کاغذ صافی برای نگهداری نمونه استفاده می‌شود، یک قطعه کاغذ مشابه را در طول مدت تجزیه به عنوان شاهد به کار ببرید. کاغذ صافی شستشو داده شده با اسید، اغلب به مقادیر قابل توجهی یون آمونیوم آلوده است و در صورت امکان باید از استفاده از آن اجتناب کرد.

۲- هر یک از مواد زیر فرایند هضم را کاتالیز می‌کنند: یک بلور از CuSO_4 ، g ۱۰۰ از سلنیم، g ۲۰۰ از CuSeO_3 . در صورت تمایل، کاتالیزگر را می‌توان حذف کرد.

۳- یک روش اصلاح شده در حدود 50 mL از محلول 4% بوریک اسید را به جای HCl استاندارد در بالن گیرنده به کار می‌برد. پس از کامل شدن تقطیر، آمونیوم بورات تولیدشده با 1 M HCl استاندارد و ۲ تا ۳ قطره سبز برموکروزول به عنوان شناساگر تیترومی می‌شود.

۴- در صورتی که محلول سدیم هیدروکسید با پوست شما تماس پیدا کرد، فوراً سطح آسیب دیده را با مقادیر زیادی آب بشویید.

۵- روی دانه‌ای (عدد مش ۱۰ تا ۲۰) به منظور به حداقل رساندن پلغ زدن طی تقطیر، اضافه می‌شود؛ این جسم به کندی با قلیا واکنش می‌دهد و حبابهای کوچک هیدروژن را تولید می‌کند که از ابرگرمایش محلول جلوگیری می‌کند.

۶- درصد پروتئین در مجهول از حاصلضرب درصد N در ضریب ۵٫۷۰ برای حبوبات، ۶٫۲۵ برای گوشت و ۶٫۳۸ برای فراورده‌های لبنی به دست می‌آید.

۲۹ ج. تیتراسیونهای رسوبی

همان‌طور که در فصل ۱۳ اشاره شد، در اغلب تیتراسیونهای رسوبی از محلول استاندارد نقره‌نیترات به عنوان تیتروکننده استفاده می‌کنند. دستور کارهایی برای تیتراسیون حجم‌سنجی یون کلرید با استفاده از شناساگر جذب سطحی در زیر می‌آید.

۲۹ ج - ۱. تهیه محلول استاندارد نقره‌نیترات

روش کار

با استفاده از ترازوی تک‌کفه‌ای، جرم معینی از AgNO_3 را به داخل یک بطری توزین منتقل کنید (یادداشت ۱). برای حدود ۱ ساعت نه خیلی بیشتر (یادداشت ۲) در 110°C خشک و سپس در خشکانه‌ای تا دمای اتاق خنک کنید. بطری و محتوی آن را وزن کنید (با دقت 1 mg ، ۰٫۰۰۱). با استفاده از یک قیف مناسب کل AgNO_3 را به یک بالن

حجم سنجی منتقل کنید. بطری توزین را بپوشانید و آن را به همراه باقیمانده جامد موجود در آن مجدداً وزن کنید. قیف را کاملاً آبکشی کنید. AgNO_3 را حل کنید تا نشانه با آب به حجم برسانید و خوب مخلوط کنید (یادداشت ۳). غلظت مولی این محلول را محاسبه کنید.

یادداشتها

۱- در مورد حجم و غلظتی از AgNO_3 که باید تهیه شود با مربی مشورت کنید. جرم AgNO_3 برداشته شده به شرح زیر است:

جرم تقریب (g) AgNO_3 مورد نیاز			
برای تهیه			
غلظت یون نقره، M	۱۰۰۰ mL	۵۰۰ mL	۲۵۰ mL
۰٫۱۰	۱۶٫۹	۸٫۵	۴٫۲
۰٫۰۵	۸٫۵	۴٫۲	۲٫۱
۰٫۰۲	۳٫۴	۱٫۸	۰٫۹

۲- گرمادادن طولانی باعث تجزیه جزئی AgNO_3 می شود. مقداری تغییر رنگ ممکن است حتی پس از ۱ ساعت در 110°C رخ دهد؛ اثر این تجزیه بر خلوص واکنشگر معمولاً جزئی است.

۳- محلولهای نقره نیترات را باید هنگامی که مورد استفاده قرار ندارند در جای تاریکی نگهداری کرد.

۲۹ ج - ۲. تعیین کلرید توسط تیتراسیون با شناساگر جذب سطحی

بحث

در این تیتراسیون از شناساگر جذب سطحی آنیون دی کلروفلوئورسین برای مشخص کردن نقطه پایانی استفاده می شود. با اولین مقدار اضافی تیتروکننده، شناساگر در لایه یونی مخالف اطراف نقره کلرید قرار می گیرد و به جامد رنگ می دهد (بخش ۱۳ ب - ۱). به منظور دستیابی به تغییر رنگ مناسب، مطلوب است ذرات نقره کلرید در حالت کلوئیدی باشند. دکسترن به محلول اضافه می شود تا کلوئید را پایدار و از لخته شدن آن جلوگیری کند.

تهیه محلولها

شناساگر دی‌کلروفلوئورسین (کافی برای چند صد تیتراسیون). 0.2 g دی‌کلروفلوئورسین را در محلولی که از مخلوط کردن 75 mL اتانول و 25 mL آب تهیه شده است، حل کنید.

روش کار

مجهول را برای حدود ۱ ساعت در 110°C خشک کنید و بگذارید تا دمای اتاق در خشکانه‌ای خنک شود. نمونه‌های مجزا را (با دقت 0.1 mg) وزن کنید و در بالنهای مخروطی مجزا بریزید و در حجم مناسبی از آب مقطر حل کنید (یادداشت ۱). به هر یک در حدود 0.1 g دکسترن و ۵ قطره شناساگر بیفزایید. با AgNO_3 تا ظهور اولین رنگ ثابت صورتی نقره دی‌کلروفلوئورسینات تیترا کنید (یادداشت ۲). درصد Cl^- را در مجهول گزارش کنید.

یادداشتها

۱- نمونه‌های 0.25 g گرمی را برای 0.1 M AgNO_3 و حدود نصف این مقدار را برای 0.05 M آن به کار برید. اولی را در حدود 200 mL آب مقطر و دومی را در 100 mL حل کنید. در صورتی که در نظر دارید از 0.2 M AgNO_3 استفاده کنید، یک نمونه 0.4 g گرمی را در بالن حجم‌سنجی 500 mL لیتری وزن کرده و حجمهای 50 mL میلی‌لیتری را برای تیتراسیون به کار برید.

۲- AgCl کلوییدی به‌ویژه در حضور شناساگر، به تجزیه نوری حساس است؛ تلاش برای انجام تیتراسیون در نور مستقیم آفتاب با شکست مواجه خواهد شد. در صورتی که مشکل تجزیه نوری وجود داشته باشد، نقطه پایانی تقریبی را با تیتراسیون مقدماتی به طور تقریب تعیین و از این کمیت برای تخمین حجم AgNO_3 مورد نیاز برای نمونه‌های دیگر استفاده کنید. برای هر یک از نمونه‌های بعدی، شناساگر و دکسترن را تنها بعد از اینکه بیشتر AgNO_3 اضافه شد، بیفزایید و سپس تیتراسیون را بدون درنگ کامل کنید.

۲۹ د. تیتراسیون تشکیل کمپلکس با EDTA

بحث مربوط به موارد کاربرد تجزیه‌ای EDTA به عنوان یک واکنشگر کی‌لیت‌ساز را در فصل ۱۴ ببینید. دستور کارهایی برای تیتراسیون مستقیم منیزیم و تعیین سختی آب طبیعی در زیر می‌آید.

۲۹ د-۱. تهیه محلولها

روش کار

برای این تیتراسیونها، یک بافر با $pH = 10$ و یک محلول شناساگر مورد نیاز است. (الف) محلول بافر، $pH = 10$. (کافی برای ۸۰ تا ۱۰۰ تیتراسیون). ۵۷ mL از NH_3 غلیظ و ۷ g از NH_4Cl را با مقدار کافی آب مقطر رقیق کنید تا ۱۰۰ mL محلول تهیه شود.

(ب) شناساگر سیاه اریوکروم T . (کافی برای حدود ۱۰۰ تیتراسیون). ۱۰۰ mg از جسم جامد را در محلولی شامل ۱۵ mL اتانول آمین و ۵ mL اتانول مطلق حل کنید. این محلول باید هر دو هفته به صورت تازه تهیه شود؛ گذاشتن در جای خنک تجزیه آن را کند می کند.

۲۹ د-۲. تهیه محلول استاندارد ۰.۰۱ M EDTA

بحث

توضیحات مربوط به خواص $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ با خلوص واکنشگری و کاربرد آن در تهیه مستقیم محلولهای EDTA استاندارد را در بخش ۱۴ ب-۱ ببینید.

روش کار

در حدود ۴ g از $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ دو آب خالص را در $80^\circ C$ برای ۱ ساعت خشک کنید (یادداشت ۱) تا رطوبت سطحی آن خارج شود. در خشکانه ای تا دمای اتاق خنک کنید. حدود ۳۸ g را (با دقت میلی گرم) وزن کنید، داخل یک بالن حجم سنجی ۱ لیتری بریزید (یادداشت ۲). برای اطمینان از انتقال کمی، از قیف گرد استفاده کنید؛ قبل از خارج کردن قیف از بالن، آن را خوب آبکشی کنید. ۶۰۰ تا ۸۰۰ mL آب بیفزایید (یادداشت ۳) و به تناوب بچرخانید. انحلال ممکن است ۱۵ دقیقه یا بیشتر وقت بگیرد. وقتی تمام جامد حل شد، با آب تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید (یادداشت ۴). در محاسبه مولاریته محلول، وزن نمک را برای ۳۰٪ رطوبتی که معمولاً پس از خشک کردن در $80^\circ C$ باقی می ماند، تصحیح کنید.

یادداشتها

- ۱- دستور کارهای ویژه برای خالص سازی نمک دی سدیم داده شده است [۶].
- ۲- در صورت تمایل می توان محلول را از نمک دی سدیم بدون آب تهیه کرد. وزن

برداشته شده باید حدود ۳۶ g باشد.

- ۳- آبی که برای تهیه محلولهای EDTA استاندارد به کار می‌رود باید کاملاً عاری از کاتیونهای چند والانسی باشد. اگر شکمی درباره ماهیت آن وجود دارد، آب را قبل از استفاده از یک رزین تبادل کاتیونی عبور دهید.
- ۴- در روش دیگر، محلول EDTA تقریباً $1 \times 10^{-4} M$ را می‌توان تهیه و با تیتراسیون مستقیم در برابر محلول Mg^{2+} با غلظت معلوم، استاندارد کرد (با استفاده از دستور کارهای بخش ۲۹-د-۳).

۲۹-د-۳. تعیین منیزیم با تیتراسیون مستقیم

بحث

بخش ۱۴ ب-۷ را ببینید.

روش کار

برای دریافت مجهول، یک بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید، تا نشانه با آب رقیق و خوب مخلوط کنید. حجمهای ۵۰۰ میلی‌لیتری را به بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید، ۱ تا ۲ قطره بافر $pH = 10$ و ۳ تا ۴ قطره شناساگر سیاه اریوکروم T به هر یک بیفزایید. با $1 \times 10^{-4} M$ EDTA ۰ تا تغییر رنگ از قرمز به آبی خالص تیترا کنید (یادداشت‌های ۱ و ۲).
نتایج را برحسب قسمت در میلیون Mg^{2+} در نمونه بیان کنید.

یادداشتها

- ۱- تغییر رنگ در نزدیکی نقطه پایانی کند است. باید دقت کنیم که از مصرف اضافی تیتراکننده جلوگیری شود.
- ۲- در صورتی که سایر فلزات قلیایی خاکی حضور داشته باشند، آنها نیز به همراه Mg^{2+} تیترا خواهند شد؛ حذف Ca^{2+} و Ba^{2+} را می‌توان با $(NH_4)_2CO_3$ انجام داد. اغلب کاتیونهای چند والانسی نیز تیترا می‌شوند. برای حذف این منبع مزاحمت، ممکن است به رسوبگیری به صورت هیدروکسیدها و یا استفاده از واکنشگر پوشاننده نیاز باشد.

۲۹-د-۴. تعیین سختی آب

بحث

بخش ۱۴ ب-۹ را ببینید.

روش کار

حجمهای ۱۰۰۰ میلی لیتری از نمونه را با چند قطره HCl اسیدی کنید، به آرامی تا حذف CO₂ بجوشانید، خنک کنید، ۳ تا ۴ قطره قرمز متیل بیفزایید و با ۱ M NaOH ۱۰۰ میلی لیتر خنثی کنید. ۲ mL از بافر pH = ۱۰، ۳ تا ۴ قطره سیاه اریوکروم T وارد کنید و با ۱ M Na₂H₂Y ۱۰۰ میلی لیتر تا تغییر رنگ از قرمز به آبی خالص تیترا کنید (یادداشت).

نتایج را برحسب میلی گرمهای CaCO₃ در لیتر آب گزارش کنید.

یادداشت

در صورت عدم حضور Mg²⁺، تغییر رنگ کند است. در این حالت، ۱ تا ۲ mL از ۱۰۰۰ M MgY²⁻ را قبل از آغاز تیتراسیون، بیفزایید. این واکنشگر توسط افزایش ۲۶۴۵ g از ۷۲۲ g MgSO₄ . ۷H₂O به ۳۷۲۲ g از ۵۰ mL آب مقطر تهیه می شود. سپس محلول نسبت به فنول فتالین کمی قلیایی و تا ۱۰۰ mL رقیق می شود. حجم کوچکی از محلول با بافر pH = ۱۰ و چند قطره شناساگر سیاه اریوکروم T مخلوط می شود که باید رنگ بنفش تیره به دست دهد. یک قطره تک از محلول ۱۰۰۰ M EDTA باید موجب تغییر رنگ به آبی شود، در حالی که همین حجم از ۱۰۰۰ M Mg²⁺ باید موجب تغییر رنگ به قرمز شود. در صورت نیاز، ترکیب را با EDTA یا Mg²⁺ تا دستیابی به این شرایط تعدیل کنید.

۲۹.۵. تیتراسیونها با پتاسیم پرمنگنات

خواص و کاربرد پتاسیم پرمنگنات در بخش ۱۷ ج - ۱ توضیح داده شده است. دستور کارهایی برای تعیین آهن در سنگ معدن و کلسیم در سنگ آهک در زیر داده می شود.

۲۹.۵-۱. تهیه پتاسیم پرمنگنات ۰.۰۲ M

بحث

بحث مربوط به احتیاطهایی را که در تهیه و نگهداری محلولهای پرمنگنات لازم است رعایت شود در صفحه ۴۷۶ ببینید.

روش کار

در حدود ۳۲ g از KMnO₄ را در ۱ L آب مقطر حل کنید. محلول را تقریباً ۱ ساعت در حال جوشیدن آرام نگهدارید. درپوش ظرف را ببندید و بگذارید یک شب بماند.

MnO_2 را با صاف کردن (یادداشت ۱) از درون بوتۀ صافی متخلخل با منافذ ریز (یادداشت ۲) و یا از درون بوتۀ گروچ یا پشم شیشه‌ای خارج کنید. محلول را به بطری با درپوش شیشه‌ای تمیزی منتقل کنید؛ هنگام عدم استفاده از آن در تاریکی نگه دارید.

یادداشتها

- ۱- در صورتی که محلول پرمنگنات در یک روز استاندارد می‌شود و مورد استفاده قرار می‌گیرد، مرحله گرمادادن و صاف کردن را می‌توان حذف کرد.
- ۲- MnO_2 جمع‌آوری شده روی صفحه متخلخل را با H_2SO_4 ۱ M محتوی چند میلی لیتر از H_2O_2 ۳٪ و سپس آبکشی با مقادیر زیادی آب، خارج کنید.

۲۹-۲. استاندارد کردن محلولهای پتاسیم پرمنگنات

بحث

بحث مربوط به استانداردهای اولیه برای محلولهای پرمنگنات را در بخش ۱۷ ج-۱ ببینید. دستور کارهایی برای استاندارد کردن با سدیم اکسالات در زیر داده می‌شود.

روش کار

در حدود ۱۵ g از $Na_2C_2O_4$ با خلوص استاندارد را برای حداقل ۱ ساعت در $110^\circ C$ خشک کنید. در خشکانه‌ای خنک کنید، نمونه‌های مجزای ۲۰ تا ۳۰ گرمی را (با دقت ۱ mg) وزن نمایید و در بشرهای ۴۰۰ میلی لیتری بریزید. هر نمونه را در حدود ۲۵۰ mL از ۱ M H_2SO_4 حل کنید. هر محلول را تا $80^\circ C$ الی $90^\circ C$ گرما دهید و ضمن هم‌زدن با یک دماسنج، با $KMnO_4$ تیترو کنید. باید اجازه داد تا رنگ صورتی ایجاد شده در اثر افزایش پتاسیم پرمنگنات قبل از وارد شدن تیتروکننده بیشتر، ناپدید شود (یادداشت‌های ۱ و ۲). در صورتی که دما به زیر $60^\circ C$ تنزل کند، مجدداً آن را گرما دهید. اولین رنگ صورتی ثابت (۳۰ s ~) را به عنوان نقطه پایانی در نظر بگیرید (یادداشت‌های ۳ و ۴). نقطه پایانی شاهد را با تیتراسیون حجم یکسانی از ۱ M H_2SO_4 تعیین کنید. داده‌های تیتراسیون را برای شاهد تصحیح و غلظت محلول پرمنگنات را محاسبه کنید (یادداشت ۵).

یادداشتها

- ۱- هر گونه $KMnO_4$ پاشیده شده به دیواره‌های بشر را بلافاصله با جریانی از آب به داخل تودۀ مایع بشوید.

۲- در صورتی که KMnO_4 خیلی سریع افزوده شود، MnO_2 پودری ریز همراه با Mn^{2+} تشکیل می شود و موجب خواهد شد که محلول به رنگ قهوه ای کمرنگی درآید. تشکیل رسوب مادامی که اکسالات کافی جهت کاهش MnO_2 به Mn^{2+} وجود دارد، مسئله ای جدی نیست؛ تیتراسیون به آسانی با ناپدید شدن رنگ قهوه ای قطع می شود. محلول باید در نقطه پایانی عاری از MnO_2 باشد.

۳- برای تعیین حجم تیتروکننده می توان سطح محلول پرمنگنات را به جای ته هلاله مورد استفاده قرار داد. یا اینکه، با روشن کردن پشت بورت با چراغ قوه یا کبریت، خواندن هلاله به طریق معمول ممکن می شود.

۴- محلول پرمنگنات نباید بیش از حد لزوم در بورت باقی بماند، زیرا ممکن است تجزیه جزئی به MnO_2 صورت گیرد. MnO_2 تازه تشکیل شده را می توان با H_2SO_4 ۱ M محتوی مقدار کمی از H_2O_2 ، ۳٪ از یک سطح شیشه ای زدود.

۵- همان طور که در صفحه ۴۷۸ یادآوری شد، این روش کار مولاریته هایی را که چند دهم درصد کمترند به دست می دهد. برای حصول نتایج با صحت بیشتر، از یک بورت مقدار کافی پرمنگنات وارد کنید تا با ۹۰٪ تا ۹۵٪ اکسالات واکنش دهد (در حدود ۴۰ mL از ۰.۰۲ M KMnO_4 را برای ۳ g نمونه). بگذارید محلول تا بی رنگ شدن پرمنگنات بماند. سپس تا 60°C گرما دهید و تیتراسیون را کامل کنید، اولین رنگ صورتی ثابت (۳۰ s) را به عنوان نقطه پایانی بگیرید (یادداشت های ۳ و ۴). نقطه پایانی شاهد را با تیتراسیون حجم یکسانی از ۱ M H_2SO_4 تعیین کنید.

۲۹-۳. تعیین کلسیم در سنگ آهک

بحث

کلسیم مانند تعدادی از کاتیونهای دیگر، به راحتی به وسیله رسوبگیری با یون اکسالات، اندازه گیری می شود. کلسیم اکسالات جامد را صاف می کنند و می شویند تا از اضافی واکنشگر رسوب دهنده آزاد شود و در اسید رقیق حل می کنند. سپس اکسالیکی اسید آزاد شده در این مرحله را با پرمنگنات استاندارد یا بعضی واکنشگرهای اکسنده دیگر تیترو می کنند. این روش برای نمونه هایی که محتوی منیزیم و فلزات قلیایی باشند اعمال پذیر است. اکثر کاتیونهای دیگر نباید حضور داشته باشند، زیرا این کاتیونها یا به صورت اکسالات رسوب می دهند و یا هم رسوب می شوند که موجب خطاهای مثبتی در تجزیه می گردند.

عوامل مؤثر بر ترکیب رسوبهای کلسیم اکسالات. لازم است نسبت مولی بین کلسیم و اکسالات در رسوب و بنابراین در محلول هنگام تیتراسیون دقیقاً واحد باشد. برای اطمینان از

برقراری این شرط، رعایت چند احتیاط الزامی است. مثلاً، کلسیم اکسالات تشکیل شده در محلول خنثی یا آمونیاکی احتمالاً به کلسیم هیدروکسید یا کلسیم اکسالات بازی آلوده است که هر یک موجب حصول نتایج پایینی می‌شود. با افزایش اکسالات به محلول اسیدی نمونه و تشکیل آهسته رسوب موردنظر با افزایش قطره قطره آمونیاک، از تشکیل این ترکیبات جلوگیری می‌شود. کلسیم اکسالات بلوری درشتی که تحت این شرایط تولید می‌شود، به آسانی صاف می‌گردد، اتلاف ناشی از انحلالپذیری کلسیم اکسالات در pH بالای ۴ ناچیز است؛ مشروط بر اینکه شستشو تنها به آزادکردن رسوب از اکسالات اضافی محدود شود.

چنانچه غلظت سدیم در نمونه از غلظت کلسیم بیشتر باشد، هم‌رسوبی سدیم اکسالات یک منبع خطای مثبت در تعیین کلسیم محسوب می‌شود. خطای حاصل از این منبع را می‌توان با رسوبگیری مجدد، حذف کرد.

رسوبگیری مجدد روشی است برای به حداقل رساندن خطاهای هم‌رسوبی به وسیله انحلال رسوب اولیه و سپس تشکیل مجدد جامد.

در صورتی که منیزیم نیز با غلظت زیاد حضور داشته باشد، ممکن است منبع آلودگی شود. یون اکسالات اضافی با تشکیل کمپلکسهای محلول اکسالات با منیزیم، به جلوگیری از ایجاد مزاحمت کمک می‌کند. صاف کردن بلافاصله کلسیم اکسالات نیز می‌تواند به جلوگیری از مزاحمت کمک کند، زیرا منیزیم اکسالات تمایل زیادی به تشکیل محلولهای ابرسیر شده دارد که تشکیل رسوب در آنها پس از یک ساعت یا بیشتر تحقق می‌یابد. این اقدامات برای نمونه‌هایی که محتوی منیزیم بیشتری نسبت به کلسیم باشند کافی نیست. در اینجا رسوبگیری مجدد کلسیم اکسالات ضروری است.

ترکیب سنگهای آهک. سنگ آهک اساساً از کلسیم کربنات تشکیل شده است؛ سنگهای آهکی دولومیتی مقدار زیادی منیزیم کربنات نیز دارند. مقادیر کمی کلسیم و منیزیم سیلیکات نیز به همراه کربنات‌ها و سیلیکاتهای آهن، آلومینیم، منگنز، تیتانیم، سدیم و فلزات دیگر وجود دارند.

هیدروکلریک اسید حلال مؤثری برای اکثر سنگهای آهکی است. تنها سیلیس که مزاحم تجزیه نیست، حل نشده باقی می‌ماند. بعضی از سنگهای آهکی پس از احتراق آسانتر تجزیه می‌شوند و تنها تعداد کمی به ذوب کربناتی نیاز دارند.

روش زیر تا حد زیادی برای تعیین کلسیم در اکثر سنگهای آهکی مؤثر است. آهن و آلومینیم در مقادیر هم‌ارز با کلسیم مزاحم نیستند. مقادیر کمی از منگنز و تیتانیم نیز می‌تواند وجود داشته باشد.

روش کار

تهیه نمونه

مجهول را برای ۱ تا ۲ ساعت در 110°C خشک و در خشکانه‌ای خنک کنید. در صورتی که ماده اسید به راحتی تجزیه می‌شود، نمونه‌های 25°C تا 30°C گرمی را (با دقت 1 mg) وزن کنید، داخل بشرهای 250 میلی لیتری بریزید. به هر نمونه، 10 mL آب بیفزایید و با یک شیشه ساعت بپوشانید. 10 mL از HCl غلیظ را قطره قطره بیفزایید، دقت کنید که هنگام افزایش اسید از اتلاف نمونه در اثر پاشیده شدن جلوگیری شود.

رسوبگیری کلسیم اکسالات

5 قطره آب برم سیر شده بیفزایید تا هر گونه آهن موجود در نمونه را اکسید کند و برای 5 دقیقه به آرامی بجوشانید (از هود استفاده کنید) تا Br_2 اضافی خارج شود. هر یک از محلولهای نمونه را تا حدود 50 mL رقیق کنید، تا نقطه جوش گرما دهید و 100 mL از محلول $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ، 6% (w/v) داغ بیفزایید. 3 تا 4 قطره قرمز متیل اضافه کنید و CaC_2O_4 را به وسیله افزایش کند 6 M NH_3 رسوب دهید. هنگامی که شناساگر شروع به تغییر رنگ کرد، NH_3 را با سرعت یک قطره در هر 3 تا 4 ثانیه اضافه کنید. افزایش را ادامه دهید تا محلولها به رنگ بین زرد-نارنجی شناساگر باز گردد (pH معادل 4.5 تا 5.5). بگذارید محلولها برای 30 دقیقه نه بیشتر بمانند (یادداشت) و صاف کنید، بوته صافیهای متخلخل یا بوته‌های گوجه با توری صافی مناسب‌اند. رسوبها را با چند حجم 10 میلی لیتری آب سرد بشوئید. قسمت خارجی بوته‌ها را بشوئید تا باقیمانده $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ جدا شود و آنها را به داخل بشرهایی که CaC_2O_4 در آنها تشکیل شده بود، برگردانید.

تیتراسیون

به هر یک از بشرهای محتوی کلسیم اکسالات رسوب داده شده و بوته، 100 mL آب و 50 mL از $3\text{ M H}_2\text{SO}_4$ اضافه کنید. تا 80°C الی 90°C گرما دهید و با پرمنگنات 0.02 M تیترو کنید. دما در حین تیتراسیون باید بیش از 60°C باشد، در صورت لزوم مجدداً گرما دهید.

درصد CaO را در مجهول گزارش کنید.

یادداشت

در صورتی که در مجهول Mg^{2+} موجود نباشد، زمان ساکن ماندن محلول می‌تواند طولانی‌تر شود.

۵۲۹-۴. تعیین آهن در کانه

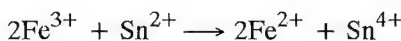
بحث

کانه‌های معمولی آهن عبارت‌اند از هماتیت (Fe_2O_3)، مگنتیت (Fe_3O_4) و لیمونیت ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). مراحل تجزیه این کانه‌ها شامل (۱) انحلال نمونه، (۲) کاهش آهن به حالت دو والانس و (۳) تیتراسیون آهن (II) با یک اکسنده استاندارد است.

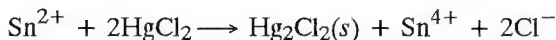
تجزیه کانه‌های آهن. کانه‌های آهن اغلب در هیدروکلریک اسید داغ کاملاً تجزیه می‌شوند. سرعت حمله این واکنشگر در حضور مقدار کمی از قلع (II) کلرید افزایش می‌یابد. تمایل آهن (II) و آهن (III) برای تشکیل کمپلکسهای کلرو موجب کارایی هیدروکلریک اسید در مقایسه با نیتریک یا سولفوریک اسید به عنوان حلال برای کانه‌های آهن شود.

بسیاری از کانه‌های آهن حاوی سیلیکاتهایی‌اند که ممکن است کاملاً توسط عمل با هیدروکلریک اسید تجزیه نشوند. تجزیه ناقص به وسیله باقیمانده تیره‌ای که پس از عمل طولانی با اسید بر جای می‌ماند مشخص می‌شود. باقیمانده سفید سیلیس آبدار که به هیچ وجه مزاحم نیست، نشان‌دهنده تجزیه کامل است.

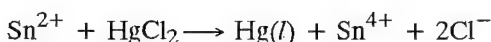
پیش‌کاهش آهن. از آنجا که قسمتی یا تمام آهن پس از تجزیه نمونه در حالت سه والانس است، پیش‌کاهش به آهن (II) باید قبل از تیتراسیون با اکسنده انجام شود. هر یک از روشهای توصیف‌شده در بخش ۱۷ الف-۱ را می‌توان به کار برد. احتمالاً مناسبترین پیش‌کاهنده برای آهن، قلع (II) کلرید است:



تنها گونه‌های معمول دیگری که به وسیله این واکنشگر کاهیده می‌شوند حالت‌های اکسایش بالای آرسنیک، مس، جیوه، مولیبدن، تنگستن و وانادیم‌اند. واکنشگر کاهنده اضافی با افزایش جیوه (II) کلرید حذف می‌شود:



جیوه (I) کلرید کم محلول (Hg_2Cl_2) پرمگنات را کاهش نمی‌دهد و جیوه (II) کلرید اضافی (HgCl_2) آهن (II) را مجدداً اکسید نمی‌کند. در هر حال باید دقت کرد تا از تحقق واکنش زیر جلوگیری شود:



جیوه عنصری با پرمگنات واکنش می‌دهد و باعث می‌شود که نتایج تجزیه بالا باشد: از تشکیل جیوه که توسط اضافی قابل توجه قلع (II)، تشدید می‌شود، با کنترل دقیق این اضافی و افزایش سریع جیوه (II) کلرید اضافی جلوگیری می‌گردد. ظهور رسوب سفید ابریشمی شکل پس از

افزایش جیوه (II) نشان‌دهنده کاهش مناسب است. تشکیل رسوب خاکستری در این موقع، وجود جیوه فلزی را نشان می‌دهد؛ عدم وجود کامل رسوب نشان می‌دهد که مقدار قلع (II) کلرید کافی به کار برده نشده است. در هر یک از این دو صورت، نمونه باید دور ریخته شود.

تیتراسیون آهن (II). واکنش آهن (II) با پرمنگنات یکنواخت و سریع است. به هر حال، وجود آهن (II) در مخلوط واکنش، اکسایش یون کلرید توسط پرمنگنات را القا می‌کند، واکنشی که معمولاً سریع پیش نمی‌رود تا باعث خطای جدی شود. در صورتی که این واکنش کنترل نگردد، نتایج بالایی حاصل می‌شود. اثرهای آنرا می‌توان با حذف هیدروکلریک اسید به وسیله تبخیر با سولفوریک اسید یا به وسیله وارد کردن واکنشگر زیمرمان-راین‌هارت که حاوی منگنز (II) در مخلوط نسبتاً غلیظی از سولفوریک و فسفریک است، حذف کرد.

گمان می‌رود اکسایش یون کلرید طی تیتراسیون شامل واکنش مستقیم بین این گونه و یونهای منگنز (III) است که در کاهش یون پرمنگنات با آهن (II) یک ماده حد واسط تشکیل می‌دهد. عقیده بر این است که وجود منگنز (II) در واکنشگر زیمرمان-راین‌هارت، توسط کاهش پتانسیل زوج منگنز (II) / منگنز (III)، از تشکیل کلر جلوگیری می‌کند. تصور می‌شود که یون فسفات با تشکیل کمپلکسهای پایدار منگنز (III) اثر مشابهی اعمال می‌کند. علاوه بر این، یونهای فسفات با آهن (III) واکنش می‌دهند و کمپلکسهای تقریباً بی‌رنگی می‌سازند، و بنابراین رنگ زرد کمپلکسهای آهن (III) / کلرو با نقطه پایانی تداخل نمی‌کند [۷].

تهیه واکنشگرها

محلولهای زیر برای حدود ۱۰۰ تیتراسیون کافی است.

(الف) قلع (II) کلرید، $0.25M$ از 60 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ عاری از آهن را در 100 mL از HCl غلیظ و در صورت لزوم گرم کنید. پس از اینکه جامد حل شد، با آب مقطر تا 1 L رقیق و در بطری درپوش‌دار محکم نگهداری کنید. چند قطعه قلع خزه مانند برای کمک به نگهداری محلول، بیفزایید.

(ب) جیوه (II) کلرید، $5\% (w/v)$ از 50 g HgCl_2 را در 1 L آب مقطر حل کنید.

(ج) واکنشگر زیمرمان-راین‌هارت. 300 g از $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را در 1 L آب حل کنید. با احتیاط 400 mL از H_2SO_4 غلیظ، 400 mL از $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ و تا 3 L رقیق کنید.

روش کار

تهیه نمونه

کانه را حداقل برای ۳ ساعت در 110°C خشک کنید و بگذارید در خشکانه‌ای تا دمای

اتاق خنک شود. با مربی خود برای اندازه نمونه‌ای که ۲۵ تا ۴۰ mL از KMnO_4 ۰.۲ M را نیاز خواهد داشت مشورت کنید. نمونه‌ها را وزن کنید و در بالنهای مخروطی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید. به هر یک ۱۰ mL از HCl غلیظ و در حدود ۳ mL از SnCl_2 ۰.۲۵ M اضافه کنید (یادداشت ۱). هر بالن را با یک شیشه ساعت کوچک یا درپوش، بپوشانید. بالنها را در هود تا نزدیکی نقطه جوش، گرما دهید تا نمونه‌ها تجزیه شوند و جامد حل نشده، اگر موجود باشد، کاملاً سفید است (یادداشت ۲). برای از بین بردن رنگ زردی که ممکن است در اثر گرمادادن محلولها ایجاد شود، ۱ تا ۲ mL دیگر از SnCl_2 بیفزایید. یک شاهد شامل ۱۰ mL از HCl و ۳ mL از SnCl_2 را به همان مدت، گرما دهید.

پس از اینکه کانه تجزیه شد، اضافی (II) Sn را با افزایش قطره قطره KMnO_4 ۰.۲ M تا هنگامی که محلولها به رنگ زرد کمرنگ درآیند، حذف کنید. تا حدود ۱۵ mL رقیق کنید. محلول KMnO_4 کافی بیفزایید تا شاهد به رنگ صورتی کمرنگی درآید، سپس با یک قطره از محلول SnCl_2 ، بیرنگ کنید. نمونه‌ها و شاهد را در مراحل بعدی به طور مجزا مورد عمل قرار دهید تا اکسایش آهن (II) توسط هوا به حداقل برسد.

کاهش آهن

محلول نمونه را تا نزدیکی نقطه جوش گرما دهید و قطره قطره SnCl_2 ۰.۲۵ M بیفزایید تا رنگ زرد ناپدید شود؛ سپس دو قطره دیگر اضافه کنید (یادداشت ۳). تا دمای اتاق خنک کنید و به سرعت ۱۰ mL از محلول HgCl_2 ۵٪، بیفزایید. مقدار کمی Hg_2Cl_2 سفید ابریشمی شکل باید رسوب دهد (یادداشت ۴). شاهد باید با محلول HgCl_2 مورد عمل قرار گیرد.

تیتراسیون

بعد از افزایش HgCl_2 ، ۲ تا ۳ دقیقه منتظر بمانید. سپس ۲۵ mL از واکنشگر زیمرمان - راین هارت و ۳۰۰ mL آب بیفزایید. بلافاصله با KMnO_4 ۰.۲ M تا ظهور اولین رنگ صورتی که برای ۱۵ تا ۲۰ ثانیه پایدار بماند، تیترا کنید. هیچ وقت KMnO_4 را به سرعت اضافه نکنید. حجم تیتراکننده را برای شاهد تصحیح کنید. درصد Fe_2O_3 در نمونه گزارش کنید.

یادداشتها

۱- SnCl_2 تجزیه کانه را با کاهش اکسیدهای آهن (III) به آهن (II) تسريع می‌کند. عدم

وجود SnCl_2 کافی با ظهور کمپلکسهای زرد رنگ آهن (III) کلرید نشان داده می شود.
۲- در صورتی که ذرات سیاه رنگ پس از گرمادادن نمونه با اسید برای چند ساعت باقی بمانند، محلول را از درون کاغذ صافی بدون خاکستر، صاف کنید، باقیمانده را با ۵ تا ۱۰ mL از ۶ M HCl بشویید و محلول زیرصافی و محلولهای شستشو را نگه دارید. کاغذ و محتوای آن را در یک بوتله پلاتینی کوچک مشتعل کنید. ۵۰ تا ۷۰ g را از Na_2CO_3 را با باقیمانده مخلوط کنید و گرما دهید تا ماده مذاب روشنی به دست آید. خنک کنید، ۵ mL آب بیفزایید و سپس با احتیاط چند میلی لیتر از ۶ M HCl اضافه کنید. بوتله را گرم کنید تا ماده مذاب حل شود و محتویات را با محلول زیرصافی اولیه مخلوط کنید. محلول را تا ۱۵ mL تبخیر کنید و تجزیه را ادامه دهید.

۳- محلول ممکن است کاملاً بیرنگ نشود، اما در عوض رنگ زرد مایل به سبز کم رنگی به خود گیرد. افزایش بیشتر SnCl_2 این رنگ را تغییر نخواهد داد. افزایش خیلی زیاد SnCl_2 را می توان به وسیله افزودن ۰.۲ M KMnO_4 و تکرار کاهش، تصحیح کرد.
۴- عدم وجود رسوب نشان می دهد که SnCl_2 کافی به کار نرفته است و کاهش آهن (III) کامل نبوده است. یک باقیمانده خاکستری نشان دهنده وجود جیوه عنصری است که با KMnO_4 واکنش می کند. در هر دو صورت نمونه باید دور ریخته شود.

۵- این دستور کارها را برای استاندارد کردن محلول پرمنگنات در برابر استاندارد اولیه آهن می توان به کار برد. طولهایی از سیمهای آهن الکترولیتی ۰.۲ گرمی را (با دقت ۱ mg) در بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری وزن و در حدود ۱۰ mL از HCl غلیظ حل کنید. هر نمونه را تا حدود ۷۵ mL رقیق کنید. سپس هر یک را در مراحل کاهش و تیتراسیون به طور جداگانه به کار ببرید.

۲۹ و. تیتراسیونهای باید

خواص اکسندگی ید، ترکیب و پایداری محلولهای تری یدید و کاربردهای این واکنشگر در تجزیه حجم سنجی در بخش ۱۷ ج-۳ بحث شده است. نشاسته معمولاً به عنوان شناساگر برای تیتراسیونهای یدسنجی به کار می رود.

۲۹ و-۱. تهیه واکنشگرها

روش کار

(الف) ید تقریباً ۵۰ M در حدود ۴۰ g از KI را وزن کنید، داخل یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری بریزید. ۱۲۷ g از I_2 و ۱۰ mL آب بیفزایید. برای چند دقیقه هم بزنید

(یادداشت ۱). ۲۰ mL اضافی آب بریزید و مجدداً چند دقیقه هم بزنید. با دقت، توده مایع را به داخل بطری ذخیره حاوی ۱ L آب مقطر سرریز کنید. لازم است هیچ ید حل‌نشده‌ای در بشر باقی نماند (یادداشت ۲).

یادداشتها

- ۱- ید به کندی در محلول KI حل می‌شود. برای تسریع فرایند، هم‌زدن کامل لازم است.
- ۲- هر گونه I_2 جامدی که از روی بی‌توجهی وارد بطری ذخیره شود، باعث خواهد شد که غلظت محلول به تدریج زیاد شود. صاف کردن از درون یک بوته شیشه‌ای - متخلخل این منبع بالقوه اشکال را حذف می‌کند.
- (ب) شناساگر نشاسته. (کافی برای حدود ۱۰۰ تیتراسیون). ۱ g نشاسته انحلالپذیر و ۱۵ mL آب را بمالید تا به شکل خمیری درآید. با آب در حال جوش تا حدود ۵۰۰ mL رقیق کنید و گرما دهید تا مخلوط زلال شود. خنک کنید؛ در یک بطری درپوش‌دار محکم نگهداری کنید. برای اکثر تیتراسیونها از ۳ تا ۵ mL شناساگر استفاده می‌شود. شناساگر به راحتی مورد حمله موجودات زنده هوازی قرار می‌گیرد و باید هر چند روز یک‌بار، تازه تهیه شود.

۲۹ و ۲- استاندارد کردن محلولهای ید

بحث

آرسنیک (III) اکسید که مدت‌ها یک استاندارد اولیه مطلوب برای محلولهای ید محسوب می‌شد، امروزه به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا مقررات دولتی حتی استفاده مقادیر کم ترکیبات حاوی آرسنیک را تحت نظارت قرار می‌دهد. باریم تیوسولفات یک آب و سدیم تیوسولفات بی‌آب به عنوان استانداردهای دیگر پیشنهاد شده‌اند [۸]. شاید ساده‌ترین روش تعیین غلظت محلول ید، تیتراسیون نمونه‌ها با محلول سدیم تیوسولفاتی است که در برابر پتاسیم یدات خالص استاندارد شده است. دستور کارهای این روش در زیر می‌آید.

تهیه واکنشگرها

- (الف) سدیم تیوسولفات، ۰.۱ M. دستور کارهای بخش ۲۹-ز ۱ و ۲۹-ز ۲ را برای تهیه و استاندارد کردن این محلول دنبال کنید.
- (ب) شناساگر نشاسته. بخش ۲۹ و ۱- (ب) را ببینید.

روش کار

۲۵۰ mL از محلول ید را به بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری منتقل و تا حدود ۵۰ mL رقیق کنید. هر حجم را طی مراحل بعدی به طور مجزا مورد عمل قرار دهید. تقریباً ۱ mL از ۳M H_2SO_4 بیفزایید و بلافاصله با سدیم تیوسولفات استاندارد تا ظهور رنگ زردکهربایی تیتر کنید. در حدود ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید و تیتراسیون را کامل کنید؛ تغییر رنگ از آبی به بیرنگ را به عنوان نقطه پایانی در نظر بگیرید (یادداشت).

یادداشت

رنگ آبی کمپلکس نشاسته / ید ممکن است پس از اینکه تیتراسیون کامل شد، به دلیل اکسایش یون یدید در هوا، مجدداً ظاهر شود.

۲۹ و ۳- تعیین آنتیموان در استینیت

بحث

تجزیه استینیت، کانه معمول آنتیموان، یک کاربرد نوعی یدسنجی است و براساس اکسایش $Sb(III)$ به $Sb(V)$ قرار دارد:



موقعیت این تعادل، قویاً به غلظت یون هیدروژن وابسته است. به منظور راندن واکنش به راست، روش متداول این است که تیتراسیون را در حضور مقدار اضافی سدیم هیدروژن کربنات انجام می دهند که یونهای هیدروژن را به محض تولیدشدن، مصرف می کند.

استینیت، کانه آنتیموان سولفید حاوی سیلیس و آلاینده های دیگر است. در صورتی که ماده عاری از آهن و آرسنیک باشد، تجزیه استینیت برای تعیین محتوای آنتیموان آن ساده و سرراست است. نمونه ها در هیدروکلریک اسید داغ حل می شوند تا سولفید به صورت هیدروژن سولفید گازی خارج شود. لازم است دقت شود تا از اتلاف آنتیموان (III) کلرید فرار طی این مرحله جلوگیری به عمل آید. افزایش پتاسیم کلرید، با تشکیل کمپلکسهای کلروی نافزار مانند $SbCl_4^-$ و $SbCl_6^{3-}$ به واکنش کمک می کند.

نمکهای بازی کم محلول آنتیموان نظیر $SbOCl$ اغلب هنگامی تشکیل می شوند که هیدروکلریک اسید اضافی خنثی شود؛ این نمکها با ید واکنش کامل نمی دهند و موجب نتایج پایی می شوند. این مشکل با افزایش تارتریک اسید که کمپلکس انحلالپذیر $(SbOC_4H_4O_6^-)$ را تشکیل می دهد و آنتیموان در آن به سرعت به وسیله واکنشگر اکسید می شود، برطرف می گردد.

روش کار

مجهول را برای ۱ ساعت در 110°C خشک کنید و بگذارید در خشکانه‌ای خنک شود. نمونه‌های مجزا را وزن کنید و در بالنهای مخروطی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید (یادداشت ۱). در حدود ۳g از KCl و ۱۰ mL از HCl غلیظ به هر بالن بیفزایید. مخلوط را تا دقیقاً زیر نقطه‌جوش گرما دهید (از هود استفاده کنید) تا تنها باقیمانده سفید یا کمی خاکستری SiO_2 برجای بماند.

۳g از تارتریک اسید به هر نمونه اضافه کنید و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه دیگر گرما دهید. سپس ضمن تکان دادن خوب، از پی‌پت یا بورت، آب اضافه کنید (یادداشت ۲) تا حجم به حدود ۱۰۰ mL برسد. در صورتی که Sb_2S_3 قرمز رنگ تشکیل شد، عمل رقیق کردن را متوقف کنید و باز هم گرما دهید تا H_2S خارج شود؛ در صورت لزوم HCl بیشتری بیفزایید.

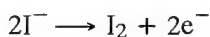
۳ قطره فنول فتالین بیفزایید و با ۶ M NaOH تا ظهور اولین رنگ صورتی ثابت شناساگر، خنثی کنید. با افزایش قطره قطره ۶ M HCl، محلول را بیرنگ کنید و سپس ۱ mL اضافی بیفزایید. ۴ تا ۵g از NaHCO_3 بیفزایید، دقت کنید تا از اتلاف محلول در اثر پاشیده شدن طی افزایش، جلوگیری شود. ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید، داخل بالن را آبکشی کنید و با ۵ M I_2 ۵۰۰ استاندارد تا ظهور اولین رنگ آبی که برای ۳۰ ثانیه ثابت بماند، تیترو کنید. درصد Sb_2S_3 را در مجهول گزارش کنید.

یادداشتها

- ۱- محتوای نمونه‌ها باید بین ۱۵ و ۲ میلی‌مول آنتیموان باشد؛ با مربی خود برای اندازه نمونه مناسب مشورت کنید. دقت وزن کردن در حد میلی‌گرم برای نمونه‌های بیشتر از ۱g کافی است.
- ۲- افزایش آرام آب همراه با هم زدن کافی برای جلوگیری از تشکیل SbOCl الزامی است.

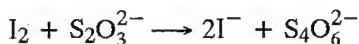
۲۹ ز. تیتراسیونهای با سدیم تیوسولفات

روشهای بسیاری براساس خواص کاهندگی یون یدید قرار دارند:



ید که محصول واکنش است، معمولاً با محلول سدیم تیوسولفات استاندارد تیترو می‌شود؛

نشاسته به عنوان شناساگر به کار می‌رود:



بحث مربوط به روشهای تیوسولفات در بخش ۱۷ ب-۲ آمده است.

۲۹-۱. تهیه سدیم تیوسولفات M ۰.۱

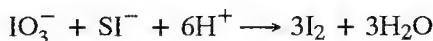
روش کار

در حدود ۱ L آب را برای ۱۰ تا ۱۵ دقیقه بجوشانید. بگذارید آب تا دمای اتاق خنک شود، سپس حدود ۲۵ g از $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ و ۱۰ g از Na_2CO_3 بیفزایید. محلول را هم بزنید تا جامد حل شود. محلول را به درون یک بطری شیشه‌ای یا پلاستیکی تمیز انتقال دهید و در مکان تاریکی نگهداری کنید.

۲۹-۲. استاندارد کردن سدیم تیوسولفات در برابر پتاسیم یدات

بحث

محلولهای سدیم تیوسولفات به راحتی با تیتراسیون ید حاصل از افزایش مقدار اندازه‌گیری نشده‌ای از پتاسیم یدید به حجم معلومی از یک محلول پتاسیم یدات استاندارد اسیدی‌شده، استاندارد می‌شوند. واکنش چنین است



توجه داشته باشید که هر مول یدات موجب تولید سه مول ید می‌شود. روش کاری که در زیر می‌آید، براساس این واکنش قرار دارد.

تهیه محلولها

(الف) پتاسیم یدات، $M 0.1000$ و $g 1.2$ از KIO_3 با خلوص استاندارد اولیه را برای حداقل ۱ ساعت در $110^\circ C$ خشک و در خشکانه‌ای خنک کنید. حدود ۱۰ g از آن را (با دقت ۰.۱ mg) وزن کنید و در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید؛ برای اطمینان از انتقال کمی جامد، از یک قیف گرد استفاده کنید. قیف را خوب آبکشی کنید، KIO_3 را در حدود ۲۰۰ mL از آب مقطر حل، تا خط نشانه رقیق و کاملاً مخلوط کنید. (ب) شناساگر نشاسته. روش کار (ب) بخش ۲۹ ه-۱ را ببینید.

روش کار

حجمهای ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌لیتری از محلول یدات استاندارد را با پی‌پت داخل بالنهای مخروطی ۲۵۰ mL بریزید. از این مرحله، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید تا خطای ناشی از اکسایش یون یدید توسط هوا به حداقل برسد، ۲ g از KI عاری از یدات بیفزایید و بالن را تکان دهید تا انحلال تسریع شود. ۲ mL از ۶ M HCl اضافه کنید و بلافاصله با تیوسولفات تیترو کنید تا محلول به رنگ زرد کم‌رنگ در آید. ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید و با هم‌زدن یکنواخت تا ناپدید شدن رنگ آبی تیترو کنید. مولاریته محلول ید را محاسبه کنید.

۲۹ ز-۳. استاندارد کردن سدیم تیوسولفات در برابر مس

بحث

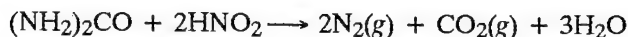
محلولهای تیوسولفات را می‌توان در برابر سیم یا ورق مسی خالص نیز استاندارد کرد. هنگامی که تعیین مس یک محلول مورد نظر است، این روش برتری دارد، زیرا خطاهای سیستماتیک در این روش گرایش دارند یکدیگر را حذف کنند. مس (II) به طور کمی توسط یون یدید به مس (I) کاهش می‌شود.



اهمیت تشکیل CuI در راندن این واکنش به سمت کامل شدن را می‌توان از بررسی پتانسیلهای الکترودی استاندارد زیر دریافت:



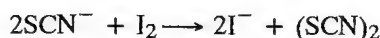
دو پتانسیل اول می‌رساند که یدید تمایلی به کاهش مس (II) ندارد؛ با وجود این، تشکیل CuI، کاهش را به پیش می‌راند. محلول باید شامل حداقل ۴٪ یدید اضافی باشد تا واکنش را به سمت کامل شدن براند. علاوه بر این، pH باید کمتر از ۴ باشد تا از تشکیل گونه مس بازی که به کندی و به طور ناقص با یون یدید واکنش می‌دهد، جلوگیری شود. به هر حال، به دلیل تمایل یون یدید به اکسایش توسط هوا که به وسیله نمکهای مس کاتالیز می‌شود، مقدار اسید کل محلول نباید بیشتر از ۰.۳ M باشد. اکسیدهای نیتروژنی نیز اکسایش یون یدید به وسیله هوا را کاتالیز می‌کنند. منبع معمولی این اکسیدها نیتریک اسید است که عموماً برای انحلال مس فلزی و دیگر جامدات محتوی مس به کار می‌رود. اوره برای حذف اکسیدهای نیتروژن از محلول به کار برده می‌شود:



تیتراسیون ید با تیوسولفات، به دلیل جذب سطحی مقادیر کوچک ولی قابل اندازه گیری ید روی CuI جامد، تمایل دارد نتایج کمی پایین به دست دهد. حتی هنگامی که تیوسولفات اضافی موجود است، ید جذب سطحی شده تنها به کندی آزاد می شود و نقاط پایانی گذرا و زودرسی حاصل می گردد. این مشکل تا حد زیادی با افزایش یون تیوسیانات برطرف می شود. MS (I) تیوسیانات کم محلول جایگزین قسمتی از MS یدید موجود در سطح جامد می شود.



همزمان با انجام این واکنش، ید جذب سطحی شده آزاد می گردد که بنابراین برای تیتراسیون قابل دسترسی می شود. افزایش تیوسیانات باید تا هنگامی که اکثر ید تیترا شود به تأخیر افتد تا حتی الامکان از مزاحمت ناشی از واکنش کند بین دو گونه جلوگیری شود.



تهیه محلولها

(الف) اوره، ۵٪ (w/v). حدود ۵ g از اوره را در مقدار کافی آب حل کنید تا ۱۰۰ mL محلول به دست آید. برای هر تیتراسیون تقریباً ۱۰ mL مورد نیاز خواهد بود.
(ب) شناساگر نشاسته. روش کار (ب) بخش ۲۹ و ۱ را ببینید.

روش کار

برای بریدن سیم یا ورقه مسی به قطعات ۲۰ تا ۲۵ گرمی از قیچی استفاده کنید. با کاغذ صافی، گرد و غبار و چربی را از روی فلز بزدایید؛ آن را در آون خشک نکنید. قطعات مس باید با نوارهای کاغذی، دستکش کتانی یا مویچینها جابه جا شوند تا از آلودگی آنها در اثر تماس با پوست جلوگیری شود.

یک شیشه ساعت وزن شده یا بطری وزن شده ای را برای به دست آوردن جرم نمونه های مس جداگانه (با دقت ۰.۱ mg) به روش تفاضلی مورد استفاده قرار دهید. هر نمونه را به یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری منتقل کنید. ۵ mL از ۶ M HNO_3 بیفزایید، با یک شیشه ساعت کوچک بپوشانید و به آرامی گرم کنید (از هود استفاده کنید) تا فلز حل شود. با حدود ۲۵ mL آب مقطر رقیق کنید، ۱۰ mL از اوره ۵٪ (w/v) بیفزایید و تا خروج اکسیدهای نیتروژن کمی بجوشانید. شیشه ساعت را آبکشی کنید و محلولهای آبکشی را در بالن جمع آوری و خنک کنید.

قطره‌قطره NH_3 غلیظ بیفزایید و کاملاً مخلوط کنید تا رنگ آبی تند $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ایجاد شود؛ بوی ضعیف آمونیاک باید از محلول استشمام شود (یادداشت). افزایش قطره‌قطره $3\text{M H}_2\text{SO}_4$ را تا بیرنگ شدن رنگ کمپلکس انجام دهید و سپس 20 mL از H_3PO_4 ، 85% بیفزایید تا دمای اتاق خنک کنید.

از این مرحله، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید تا اکسایش یون یدید توسط هوا به حداقل برسد. 40 g از KI به نمونه بیفزایید و بلافاصله با $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تیترا کنید تا محلول به رنگ زرد کم‌رنگ درآید. 5 mL شناساگر نشاسته اضافه کنید و تیتراسیون را تا زمانی که رنگ آبی ناپدید شود، ادامه دهید. 2 g از KSCN بیفزایید، برای 30 ثانیه شدیداً بچرخانید، تیتراسیون را کامل کنید، از ناپدید شدن رنگ آبی I_2 / نشاسته به عنوان نقطه پایانی استفاده کنید. مولاریته محلول $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ را محاسبه کنید.

یادداشت

بخارات را مستقیماً از بالن استشمام نکنید؛ در عوض، از حرکت موجب دست برای راندن آنها به سمت بینی خود استفاده کنید.

۲۹-۴. تعیین مس در برنج

بحث

دستور کار استاندارد کردن تشریح شده در بخش ۲۹-۳ را می‌توان به راحتی برای تعیین مس در برنج، آلیاژی که شامل مقادیر قابل توجهی قلع، سرب و روی (و شاید مقادیر کمی از نیکل و آهن) است، به کار برد. روش نسبتاً ساده و قابل کاربرد برای برنجهای حاوی کمتر از 2% آهن است. نمونه توزین شده تحت تأثیر نیتریک اسید قرار می‌گیرد که موجب می‌شود قلع به صورت اکسید آبدار با ترکیب نامعلوم رسوب کند. تبخیر با سولفوریک اسید تا ظهور گوگرد تریوکسید، نیترات اضافی را خارج می‌کند، ترکیب قلع را مجدداً حل می‌نماید و احتمالاً موجب تشکیل سرب سولفات می‌شود. pH با افزایش آمونیاک تنظیم می‌گردد و به دنبال آن، اسیدی کردن با مقدار معینی فسفریک اسید انجام می‌شود. مقدار اضافی پتاسیم یدید اضافه و ید آزاد شده با تیوسولفات استاندارد تیترا می‌شود. برای بحث بیشتر، بخش ۲۹-۳ را ببینید.

روش کار

طبق دستور، با یک حلال آلی چربیها را از فلز بزدایید، در آن کمی گرما دهید تا حلال خارج شود. نمونه‌های 300 mg گرمی (با دقت 0.1 mg) را وزن کنید، داخل بالنهای

مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری بریزید و به هر یک ۵ mL از ۶ M HNO₃ بیفزایید، گرم کنید (از هود استفاده کنید) تا انحلال کامل شود. ۱۰ mL از H₂SO₄ غلیظ اضافه و تبخیر کنید (زیرهود) تا دود سفید فراوان SO₃ خارج شود. بگذارید مخلوط خنک شود. با احتیاط ۳۰ mL آب مقطر بیفزایید، برای ۱ تا ۲ دقیقه بجوشانید و مجدداً خنک کنید. دستورات بندهای سوم و چهارم روش کار بخش ۲۹-ز-۳ را دنبال کنید. درصد Cu را در نمونه گزارش کنید.

۲۹-ج. تیتراسیونهای با پتاسیم برمات

کاربرد محلولهای برمات استاندارد برای تعیین گروههای عاملی آلی در بخش ۱۷-ج-۴ توضیح داده شده است. دستور کارهایی برای تعیین اسکوربیک اسید در قرصهای ویتامین C در زیر آمده است.

۲۹-ح-۱. تهیه محلولها

روش کار

(الف) پتاسیم برمات، ۱۵۰ g. حدود ۱۵۵ g پتاسیم برومات با خلوص واکنشگری را به یک بطری توزین منتقل، برای حداقل ۱ ساعت در ۱۱۰°C خشک و در خشکانه‌ای خنک کنید. حدود ۱۳۳ g (یا دقت ۱۸۱ mg) را وزن کنید و در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی لیتری بریزید؛ برای اطمینان از انتقال کمی جامد، از قیف گرد استفاده کنید. قیف را خوب آبکشی و KBrO₃ را در حدود ۲۰۰ mL آب مقطر حل کنید. تا نشانه رقیق و کاملاً مخلوط کنید.

در صورتی که پتاسیم برمات جامد با مواد آلی مرطوب (مانند دستمال کاغذی در ظرف فاضلاب) تماس پیدا کند، می‌تواند موجب حریق شود.

(ب) سدیم تیوسولفات، ۵۰۵ g. دستور کارهای بخش ۲۹-ز-۱ را دنبال کنید؛ حدود ۱۲۵ g از Na₂S₂O₃ · 5H₂O در یک لیتر محلول به کار ببرید.

(ج) شناساگر نشاسته. روش کار (ب) بخش ۲۹-و-۱ را ببینید.

۲۹-ح-۲. استاندارد کردن سدیم تیوسولفات در برابر پتاسیم برمات

بحث

ید با واکنش بین حجم معینی از پتاسیم برمات استاندارد و مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم یدید تولید می‌شود:



بد تولیدشده با محلول سدیم تیوسولفات تیترومی شود.

روش کار

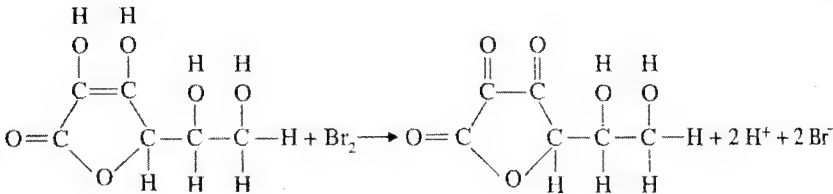
حجمهای ۲۵٫۰۰ میلی لیتری از محلول KBrO_3 را با پی پت درون بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی لیتری بریزید و جدار داخلی آنها را با آب مقطر آبکشی کنید. از این مرحله به بعد، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید. ۲ تا ۳ g از KI و حدود ۵ mL از H_2SO_4 ۳ M بیفزایید. بلافاصله با $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ تیترو کنید تا محلول به رنگ زرد کم رنگ درآید. ۵ mL شناساگر نشاسته اضافه و تیترو کنید تا رنگ آبی ناپدید شود. غلظت محلول تیوسولفات را محاسبه کنید.

۲۹ ج - ۳. تعیین اسکوربیک اسید در قرصهای ویتامین C توسط تیتراسیون با پتاسیم

برمات

بحث

اسکوربیک اسید، $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ، به طور کامل توسط برم به دی هیدرو اسکوربیک اسید اکسید می شود:



مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم برمید به محلول اسیدی نمونه اضافه می شود. محلول با پتاسیم برمات استاندارد تا اولین ظهور دائم برم اضافی تیترو می شود؛ سپس این مقدار اضافی به طریقه یدسنجی با سدیم تیوسولفات استاندارد، تعیین می شود. برای جلوگیری از اکسایش اسکوربیک اسید توسط هوا، کل تیتراسیون باید بی درنگ انجام شود.

روش کار

۳ تا ۵ قرص ویتامین C را (با دقت میلی گرم) وزن کنید (یادداشت ۱). آنها را در یک هاون کاملاً به گرد تبدیل کنید و گرد را به بطری توزین خشک انتقال دهید. نمونه های ۴۰ ر تا ۵۰ گرمی مجزا را وزن کنید (با دقت ۰٫۱ mg)، درون بالنهای مخروطی ۲۵۰

میلی لیتری خشک بریزید. از این مرحله به بعد، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید. نمونه را در ۵۰ mL از ۱ M H_2SO_4 حل کنید (یادداشت ۲)؛ سپس حدود ۵ g از KBr بیفزایید. بلافاصله با $KBrO_3$ استاندارد تا ظهور اولین رنگ زرد ضعیف مربوط به Br_2 اضافی، تیترو کنید. حجم $KBrO_3$ مصرف شده را یادداشت کنید. ۳ g از KI و ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید، با ۰.۰۵ M $Na_2S_2O_3$ استاندارد تیتراسیون معکوس کنید (یادداشت ۳).

جرم میانگین (برحسب میلی گرم) اسکوربیک اسید (۱۷۶.۱۳ g/mol) در هر قرص را محاسبه کنید.

یادداشتها

- ۱- این روش برای قرصهای ویتامین C جویدنی اعمال پذیر نیست.
- ۲- در اکثر قرصهای ویتامین C، چسب طی تجزیه به حالت تعلیق باقی می ماند. در صورتی که چسب نشاسته باشد، رنگ مشخصه کمپلکس ید، در اثر افزایش KI ظاهر می شود.
- ۳- حجم تیوسولفات مورد نیاز برای تیتراسیون معکوس به ندرت بیش از چند میلی لیتر است.

۲۹ ط. روشهای پتانسیل سنجی

اندازه گیریهای پتانسیل سنجی، روشی بسیار گزینشی برای تعیین کمی کاتیونها و آنیونهای زیادی در اختیار قرار می دهند. بحث مربوط به اصول و کاربرد اندازه گیریهای پتانسیل سنجی در فصل ۱۸ بررسی شده است. دستور کارهای مفصلی درباره استفاده از اندازه گیریهای پتانسیل سنجی برای تعیین نقاط پایانی در تیتراسیونهای حجم سنجی در این بخش داده می شود. مضافاً، روشی برای اندازه گیری پتانسیل سنجی مستقیم یون فلئورید در آب آشامیدنی و خمیر دندان شرح داده می شود.

۲۹ ط - ۱. دستور کارهای کلی برای انجام تیتراسیون پتانسیل سنجی

روش کاری که در زیر می آید برای روشهای تیترو سنجی توصیف شده در این بخش، اعمال پذیر است. با انتخاب مناسب الکترو د شناساگر، این روش را می توان برای اکثر روشهای حجم سنجی داده شده در بخشهای ۲۹ ب تا ۲۹ ح نیز به کار برد.

- ۱- نمونه را در ۵۰ تا ۲۵۰ mL آب حل کنید. یک جفت الکترو د مناسب را با آب یون زدوده آبکشی کنید و آنها را در محلول نمونه فرو ببرید. همزن مغناطیسی (یا مکانیکی) به کار برید.

بورت را طوری قرار دهید که واکنشگر بدون پرتاب شدن به خارج، بتواند به محلول اضافه شود.
۲- الکترودها را به سنج متصل کنید، هم‌زدن محلول را آغاز و حجم اولیه بورت و پتانسیل اولیه (یا pH) را یادداشت کنید.

۳- قرائت سنج و حجم بورت را پس از هر بار افزایش تیتروکننده ثبت کنید. ابتدا حجمهای نسبتاً زیادی (حدود ۵ mL) بیفزایید. از افزایش بعدی خودداری کنید تا اینکه عقربه سنج حداقل برای ۳۰ ثانیه در گستره ۱ تا ۲ mV (یا ۰.۵ تا ۰.۵ pH) ثابت باقی بماند (یادداشت). حجم واکنشگری را که باید اضافه شود توسط تخمین مقدار $\Delta E / \Delta V$ پس از هر افزایش، مشخص کنید. در اطراف نقطه هم‌ارزی، واکنشگر را در حجمهای ۰.۱ میلی‌لیتری بیفزایید. تیتراسیون را تا ۲ تا ۳ mL پس از نقطه هم‌ارزی ادامه دهید. با کاهش مجدد $\Delta E / \Delta V$ حجمهای افزوده‌شده را زیادتر کنید.

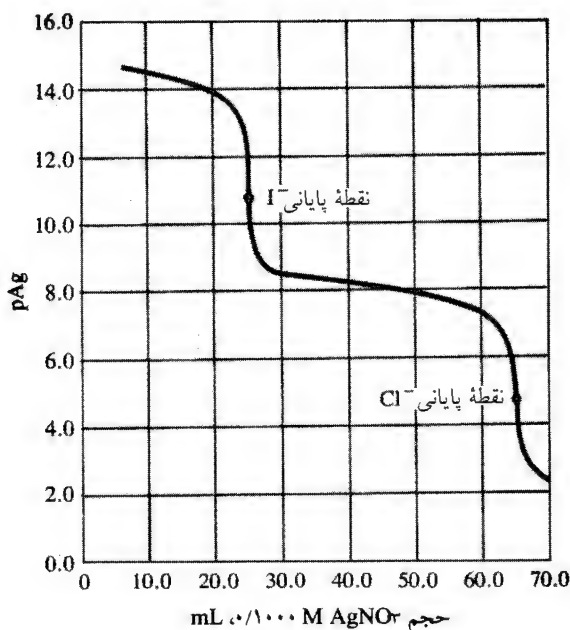
یادداشت. بعضی اوقات موتورهای همزن باعث خطای قرائت سنج می‌شوند. ممکن است لازم باشد هنگام قرائت عقربه سنج، موتور را خاموش کنید.

۲۹ ط ۲- تیتراسیون پتانسیل سنجی کلرید و یدید در یک مخلوط

بحث

منحنی تیتراسیون نقره‌سنجی برای مخلوط یونهای یدید و کلرید در شکل ۲-۲۹ نشان داده شده است. افزایش اولیه نقره نترات فقط موجب تشکیل نقره یدید می‌شود، زیرا انحلالپذیری این نمک تنها حدود $10^{-7} \times 5$ برابر انحلالپذیری نقره کلرید است. می‌توان نشان داد که این تفاوت انحلالپذیری به حدی بزرگ است که تشکیل نقره کلرید تا هنگامی که تمام یدید بجز $5\% \times 10^{-7}$ آن رسوب کند، به تأخیر می‌افتد. بنابراین، پیش از نقطه هم‌ارزی، لزوماً این منحنی با منحنی مربوط به یدید تنها یکسان است. درست بعد از نقطه هم‌ارزی یدید، غلظت یون نقره توسط غلظت یون کلرید در محلول تعیین و منحنی تیتراسیون لزوماً با منحنی یون کلرید تنها یکسان می‌شود.

منحنیهای نشان داده شده در شکل ۲-۲۹ را می‌توان به طریق تجربی با اندازه‌گیری پتانسیل یک الکتروده نقره فرو برده شده در محلول آنالیت به دست آورد. بنابراین، مخلوط یدید / کلرید را می‌توان برای تعیین هر یک از اجزای سازنده آن، تجزیه کرد. اما این فن را نمی‌توان برای تجزیه مخلوطهای برمید / یدید یا کلرید / برمید به کار برد، زیرا تفاوت انحلالپذیری بین نمکهای نقره آنها به اندازه کافی بزرگ نیست. بنابراین، قبل از اینکه نمک کم محلولتر به طور کامل رسوب کند، نمک انحلالپذیرتر به مقدار قابل توجهی شروع به تشکیل می‌کند. الکتروده شناساگر نقره می‌تواند قطعه‌ای از سیمهای تجارتي یا به سادگی یک سیم صیقل داده شده باشد. الکتروده کالومل را می‌توان به عنوان مرجع به کار برد، گرچه نفوذ یون کلرید از پل نمکی ممکن است



شکل ۲۹-۲. منحنی تیتراسیون برای ۵۰.۰۰ mL از محلولی که نسبت به I^- ، $0.0005 M$ و نسبت به Cl^- ، $0.0008 M$ است.

موجب شود که نتایج تیتراسیون تا اندازه‌ای بالا باشد. این منبع خطا را می‌توان با قراردادن الکتروود کالومل در یک محلول پتاسیم نیترات که با پل نمکی KNO_3 با محلول آنالیت در تماس است، حذف کرد. یا اینکه، محلول آنالیت را می‌توان با چند قطره نیتریک اسید، اسیدی کرد، سپس می‌توان یک الکتروود شیشه‌ای را به عنوان الکتروود مرجع به کار گرفت، زیرا pH محلول و بنابراین پتانسیل آن اساساً طی تیتراسیون، ثابت باقی خواهد ماند.

تیتراسیون مخلوطهای I^- / Cl^- نشان می‌دهد که چگونه یک تیتراسیون پتانسیل سنجی می‌تواند نقاط پایانی چندگانه داشته باشد. پتانسیل الکتروود نقره با pAg متناسب است. بنابراین، رسم E_{Ag} در برابر حجم تیترونده، یک منحنی تجربی به دست می‌دهد که شکل آن با منحنی نشان داده شده در شکل ۲۹-۲ یکسان است (البته، واحد عرضها متفاوت خواهد بود).

در تیتراسیون مخلوط I^- / Cl^- ، حجم نقره‌نیترات لازم برای رسیدن به نقطه پایانی I^- معمولاً تا حدی بیشتر از حجم نظری است. این اثر ناشی از هم‌رسوبی $AgCl$ انحلالپذیرتر طی تشکیل AgI کم انحلالپذیرتر است. بنابراین، در قسمت اول تیتراسیون مقدار اضافی واکنشگر مصرف می‌شود. حجم کل به مقدار صحیح نزدیک است.

علی‌رغم این خطای هم‌رسوبی، روش پتانسیل سنجی برای تجزیه مخلوط هالیدها مفید

است. با مقادیر تقریباً یکسان یدید و کلرید، خطای نسبی را می‌توان در حدود ۲٪ نسبی نگه‌داشت.

تهیه واکنشگرها

(الف) نقره‌نترات، $0.05M$. دستور کارهای بخش ۲۹ ج-۱ را دنبال کنید.

(ب) پل‌نمکی پتاسیم‌نترات. یک لوله شیشه‌ای $8mm$ را به شکل U خم کنید، به طوری که بازوهای آن به اندازه کافی بلند باشند تا تقریباً به ته دو بشر $100mL$ برسند. $50mL$ آب را تا نقطه جوش گرما دهید و $1.8g$ آگار گرد را در آن هم بزنید؛ گرمادادن را ادامه دهید تا تعلیق یکنواختی تشکیل شود. $12g$ از KNO_3 را در تعلیق داغ حل کنید. بگذارید مخلوط تا حدی خنک شود. لوله U شکل را با سرهای باز به سمت بالا به گیره ببندید، و با استفاده از قطره‌چکان با تعلیق آگار گرم پر کنید. لوله را زیر شیر آب سرد خنک کنید تا ژل تشکیل شود. هنگامی که از پل استفاده نمی‌شود، دو انتهای آن را $0.25M KNO_3$ فرو ببرید.

روش کار

مجهول را در یک بالن حجم سنجی 250 میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید، تا نشانه با آب رقیق و خوب مخلوط کنید.

$50.00ml$ از نمونه را به یک بشر 100 میلی‌لیتری تمیز انتقال دهید و یک یا دو قطره HNO_3 غلیظ بیفزایید. حدود $25mL$ از $0.25M KNO_3$ به درون دومین بشر 100 میلی‌لیتری بریزید و بین دو محلول با پل‌نمکی آگار تماس برقرار کنید. یک الکتروود نقره را در محلول آنالیت و یک الکتروود مرجع کالومل را در بشر دوم فرو ببرید. با $AgNO_3$ مطابق توضیحات بخش ۲۹ ط-۱، تیترو کنید. در اطراف دو نقطه پایانی از افزایشهای کوچک تیتروکننده استفاده کنید.

داده‌ها را رسم کنید و نقاط پایانی را برای دو یون آنالیت مشخص سازید. منحنی تیتراسیون نظری را با فرض اینکه غلظتهای اندازه‌گیری شده دو جزء سازنده صحیح‌اند، رسم کنید. تعداد میلی‌گرمهای I^- و Cl^- در نمونه یا هر کمیت دیگری را که خواسته شده است، گزارش دهید.

۲۹ ط-۳. تعیین پتانسیل سنجی گونه‌های حل شده در یک مخلوط کربنات

بحث

سیستم الکتروود کالومل / شیشه را می‌توان برای تشخیص نقاط پایانی در تیتراسیونهای

خنثی سازی و برای تخمین ثابتهای تفکیک مورد استفاده قرار داد. به عنوان یک مرحله مقدماتی تیتراسیون، سیستم الکترود در برابر یک یا چند بافر با pH معلوم، استاندارد می شود.

مجهول به عنوان یک محلول آبی تهیه شده از یک یا شاید دو عضو مجاور سریهای زیر در اختیار قرار می گیرد: NaOH ، Na_2CO_3 ، NaHCO_3 (بخش ۱۲ ب ۲- را ببینید). هدف آن است که تعیین کنیم کدامیک از این اجزاء برای تهیه مجهول به کار رفته است و همچنین درصد وزنی هر یک از مواد حل شده چقدر است.

اکثر مجهولها به تیتراسیون با اسید استاندارد یا باز استاندارد نیاز دارند. تعداد کمی ممکن است به تیتراسیونهای جداگانه، یکی با اسید و یکی با باز احتیاج داشته باشند. pH اولیه مجهول، معلوماتی در رابطه با تیتروکننده(های) مناسب در اختیار می گذارند؛ مطالعه شکل ۱۲-۳ و جدول ۱۲-۲ ممکن است در تفسیر داده ها مفید باشد.

تهیه محلولها

$M \text{ HCl}$ ۰٫۰ و / یا $M \text{ NaOH}$ ۰٫۰ استاندارد. دستور کارهای بخشهای ۲۹ ب ۳- تا ۲۹ ب ۷- را دنبال کنید.

روش کار

مجهول را در یک بالن حجم سنجی ۲۵۰ میلی لیتری تمیز تحویل بگیرید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. مقدار کمی از مجهول رقیق شده را به یک بشر انتقال دهید و pH آن را تعیین کنید. یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی لیتری را با اسید استاندارد یا باز استاندارد (یا شاید هر دو) تیترو کنید. از منحنیهای تیتراسیون حاصل برای انتخاب شناساگر(های) مناسب برای آشکارسازی نقطه پایانی استفاده کنید و با این شناساگرها، تیتراسیونها را دوبار انجام دهید.

گونه های حل شده در مجهول را شناسایی و درصد وزنی - حجمی هر یک را گزارش کنید. ثابت تفکیک تقریبی را که می توان برای هر گونه محتوی کربنات به دست آورد، از داده های تیتراسیون محاسبه کنید. قدرت یونی محلول را تخمین بزنید و ثابت محاسبه شده را تصحیح کنید تا ثابت تفکیک ترمودینامیکی تقریبی حاصل شود.

۲۹ ط - ۴. تعیین پتانسیل سنجی مستقیم یون فلوئورید

بحث

الکترود فلوئورید حالت جامد (بخش ۱۸ د- ۶) در تعیین فلوئورید مواد گوناگون کاربرد گسترده ای یافته است. دستور کارهایی برای تعیین این یون در آب آشامیدنی و خمیر دندان در زیر

می‌آید. یک بافر تنظیم‌کننده کل قدرت یونی (TISAB) برای تنظیم تمام مجهولها و استانداردها به کار می‌رود تا قدرت یونی آنها را یکسان کند؛ هنگامی که این واکنشگر مورد استفاده قرار می‌گیرد، به جای فعالیت فلوئورید، غلظت آن اندازه‌گیری می‌شود. pH بافر حدود ۵ است، سطحی که در آن F^- گونه فلوئوردار غالب است. بافر همچنین محتوی سیکلو هگزیل آمین دی‌نیتریلو تترااستیک اسید است که با آهن (III) و آلومینیم (III) کی لیتیهای پایدار تشکیل می‌دهد و بنابراین، یون فلوئورید را از کمپلکسهای آن با کاتیونهای دیگر آزاد می‌کند.

قبل از انجام این آزمایشها، بخشهای ۱۸ د و ۱۸ و را مرور کنید.

تهیه محلولها

(الف) بافر تنظیم‌کننده کل قدرت یونی (TISAB). این محلول تحت نام تجاری TISAB [۹] از منابع تجاری خریداری می‌شود. با مخلوط کردن (با هم زدن) ۵۷ mL از استیک اسید یخی، ۵۸ g NaCl، ۴ g از سیکلو هگزیل آمین دی‌نیتریلو تترااستیک اسید و ۵۰۰ mL آب مقطر در یک بشر ۱ لیتری، می‌توان در یک بافر کافی برای ۱۵ تا ۲۰ اندازه‌گیری را تهیه کرد. محتوی بشر را در آب یا حمام یخ، خنک کنید و با دقت NaOH، ۶ M بیفزایید تا pH به ۵٫۰ تا ۵٫۵ برسد. با آب تا حجم ۱ L رقیق و در بطری پلاستیکی نگهداری کنید.

(ب) محلول فلوئورید استاندارد، ۱۰۰ ppm. مقداری NaF را برای ۲ ساعت در $110^{\circ}C$ خشک کنید. در خشکانه‌ای خنک کنید، سپس ۲۲ g از آن را (با دقت میلی گرم) توزین نمایید و داخل یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری بریزید. (توجه! NaF به شدت سمی است. در صورتی که پوست با این ترکیب تماس یافت، بلافاصله آن را با مقدار زیادی آب بشویید.) در آب حل و تا نشانه رقیق کنید، خوب مخلوط سازید و در یک بطری پلاستیکی نگهداری کنید. غلظت دقیق فلوئورید را برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید. محلول F^- استاندارد را می‌توان از منابع تجاری خریداری کرد.

روش کار

دستگاه برای این آزمایش شامل یک الکتروود فلوئورید حالت جامد، یک الکتروود کالومل سیر شده و یک pH سنج است. برای تعیین خمیردندان، یک الکتروود کالومل از نوع غلافی مورد نیاز است، زیرا اندازه‌گیری بر روی تعلیق انجام می‌گیرد که تمایل دارد اتصال مایع را مسدود کند. غلاف باید برای لحظه‌ای به منظور برقراری سطح تماس جدید بعد از هر سری از اندازه‌گیریها شل شود.

تعیین فلوئورید در آب آشامیدنی

قسمتهای ۵۰۰ میلی لیتری از آب را به بالتهای حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید و با محلول TISAB تا نشانه رقیق کنید.

با رقیق کردن mL ۲۵۰ از استاندارد ppm-۱۰۰ به mL ۵۰۰ در یک بالن حجم سنجی، محلول F^- ppm-۵ را تهیه کنید. حجمهای ۵۰۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ۵۰۰ میلی لیتری از محلول ppm-۵ را به بالتهای حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید، mL ۵۰ از محلول TISAB بیفزایید و تا نشانه رقیق کنید. (این محلولهای با ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰ و ppm ۵۰ از F^- در نمونه مطابقت دارند).

پس از آبکشی و خشک کردن با دستمال کاغذی، الکترودها را در محلول استاندارد ppm-۵ فرو ببرید. به طور مکانیکی برای ۳ دقیقه هم بزنید، سپس پتانسیل را یادداشت کنید. این عمل را برای باقی استانداردها و نمونه ها تکرار کنید.

پتانسیل اندازه گیری شده را در برابر لگاریتم غلظت استانداردها رسم کنید. از این منحنی برای تعیین غلظت فلوئورید در مجهول بر حسب قسمت در میلیون استفاده کنید.

تعیین فلوئورید در خمیردندان [۱۰]

۲g از خمیردندان را (با دقت میلی گرم) وزن کنید و داخل بشر ۲۵۰ میلی لیتری بریزید. mL ۵۰ از محلول TISAB بیفزایید و ضمن خوب مخلوط کردن، برای ۲ دقیقه بجوشانید. خنک کنید و سپس تعلیق را به طور کمی به یک بالن حجم سنجی ۱۰۰ میلی لیتری انتقال دهید، با آب مقطر تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. دستور کارهای تجزیه آب آشامیدنی را از ابتدای دومین بند، دنبال کنید. قسمت در میلیون F^- در نمونه را گزارش کنید.

۲۹ ی. روشهای الکترووزنی

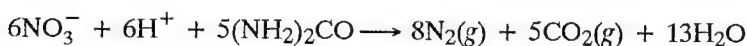
یک مثال ساده از روش الکترووزنی تجزیه، تعیین همزمان مس و سرب در نمونه ای از برنج است. اطلاعات بیشتر درباره روشهای الکترووزنی در بخش ۱۹ ج داده می شود.

۹ ی - ۱. تعیین الکترووزنی مس و سرب در برنج

بحث

این روش کار براساس رسوب دادن مس فلزی بر روی کاتد و سرب به صورت PbO_2 بر روی آند استوار است. ابتدا، اکسید آبدار قلع ($SnO_2 \cdot xH_2O$) که از اثر نیتریک اسید بر نمونه تشکیل می شود باید با صاف کردن خارج بشود. سرب دیوکسید به طور کمی از محلول با غلظت زیاد

یون نیتрат در آند رسوب می‌کند. مس تحت این شرایط تنها به طور جزئی روی کاتد می‌نشیند. بنابراین، لازم است اضافی نیترات پس از اینکه ته‌نشینی PbO_2 کامل شد، حذف شود. خروج از طریق افزایش اوره صورت می‌گیرد:



سپس، متعاقب کاهش غلظت یون نیترات، مس به طور کمی از محلول رسوب می‌کند.

روش کار

تهیه الکترودها

الکترودهای پلاتین را برای حدود ۵ دقیقه در ۶ M HNO_3 داغ فرو ببرید (یادداشت ۱). آنها را کاملاً با آب مقطر بشوید، با چند قسمت کوچک اتانول آبکشی و در 110°C برای ۲ تا ۳ دقیقه خشک کنید. خنک کنید و هم آند و هم کاتد را با دقت ۰.۱ mg وزن نمایید.

تهیه نمونه‌ها

لزومی ندارد مجهول را خشک کنیم. نمونه‌های ۱ گرمی (با دقت ۰.۱ mg) را وزن کنید و در بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید. بشرها را با شیشه ساعت بپوشانید. با احتیاط در حدود ۳۵ mL از ۶ M HNO_3 بیفزایید (از هود استفاده کنید). برای حداقل ۳۰ دقیقه عمل هضم را انجام دهید، در صورت نیاز اسید بیشتری بیفزایید. محلول را تا حجم حدود ۵ mL و نه تا خشک شدن، تبخیر کنید (یادداشت ۲).

به هر نمونه، ۵ mL از ۳ M HNO_3 ، ۲۵ mL آب و یک چهارم قرص از خمیر کاغذ صافی بیفزایید، برای حدود ۴۵ دقیقه بدون جوشیدن، عمل هضم را انجام دهید. با استفاده از کاغذ صافی با منافذ ریز، $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ را صاف کنید (یادداشت ۳)؛ محلول صاف شده را در بشرهای برقکافت بلند جمع‌آوری کنید. برای خروج آخرین مقادیر بسیار کم مس، از شستشو با قسمت‌های خیلی کوچک ۳ M HNO_3 ۰.۳ داغ استفاده کنید، با افزایش چند قطره NH_3 ، کامل بودن واکنش را امتحان کنید. حجم نهایی محلول زیر صافی و حاصل از شستشو باید بین ۱۰۰ و ۱۲۵ mL باشد، با افزودن آب یا تبخیر به این حجم برسانید.

برقکافت

در حالی که جریان برق قطع است، کاتد را به پایانه منفی و آند را به پایانه مثبت دستگاه

برقکافت متصل کنید. موقتاً موتور همزن را روشن کنید تا مطمئن شوید که الکترودها با یکدیگر تماس ندارند. بشرها را با شیشه ساعتی جداگانه بپوشانید و برقکافت را آغاز کنید. جریان ۱٫۳ A را برای ۳۵ دقیقه برقرار سازید.

شیشه‌های درپوش را آبکشی کنید و ۱۰ mL از ۳M H_2SO_4 و به دنبال آن ۵ g اوره به هر بشر بیفزایید. جریان ۲ A را برقرار سازید تا محلولها بیرنگ شوند. برای امتحان کامل بودن برقکافت، با قطره‌چکان یک قطره از محلول را بردارید و آن را با چند قطره NH_3 در یک لوله آزمایش کوچک مخلوط کنید. در صورتی که مخلوط به رنگ آبی درآمد، محتوی لوله را آبکشی کنید، به ظرف برقکافت برگردانید و برقکافت را به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه دهید. آزمون را تا هنگامی که $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ تولید نشود، تکرار کنید. هنگامی که برقکافت کامل شد، هم‌زدن را متوقف کنید، اما جریان برقرار باشد. هنگام بیرون آوردن الکترودها از محلول، آنها را با آب کاملاً آبکشی کنید. پس از اینکه آبکشی کامل شد، دستگاه برقکافت را خاموش نمایید (یادداشت ۴)، الکترودها را جدا کنید و آنها را در استون فرو برید. کاتدها را برای حدود ۳ دقیقه و آندها را برای حدود ۱۵ دقیقه در 110°C خشک کنید. بگذارید الکترودها در هوا خنک شوند و سپس آنها را وزن کنید. درصد سرب (یادداشت ۵) و مس در برنج را گزارش کنید.

یادداشتها

۱- به طریق دیگر، چربی و مواد آلی را می‌توان با گرمادادن الکترودهای پلاتینی تا سرخ شدن در شعله از بین برد. سطح الکترودها را نباید پس از تمیزکردن با انگشتان لمس کنید، زیرا چربی و روغن موجب رسوب ناچسبنده می‌گردد که طی شستن و وزن کردن می‌تواند پوسته پوسته شود.

۲- یون کلرید باید کاملاً از این اندازه‌گیری خارج شود، زیرا طی برقکافت به آند پلاتینی حمله می‌کند. این واکنش نه تنها تخریبی است، بلکه با هم‌رسوبی پلاتین با مس بر روی کاتد، موجب خطاهای مثبت در تجزیه می‌شود.

۳- در صورت تمایل، محتوای قلع را می‌توان با افزودن $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ به SnO_2 به طریق الکترووونی تعیین کرد.

۴- مهم است پتانسیل بین الکترودها تا خارج کردن آنها از محلول و شستشو برقرار باشد، در صورتی که این احتیاط به عمل نیاید، ممکن است مقداری مس مجدداً حل شود.

۵- تجربه نشان داده است که مقدار کمی رطوبت توسط PbO_2 حفظ می‌شود و در صورتی که 8643°C به جای 8662°C به عنوان ضریب استوکیومتری به کار رود، نتایج بهتری به دست می‌آید.

۲۹ک. روشهای مبتنی بر جذب تابش

روشهای جذب مولکولی در فصلهای ۲۱ و ۲۲ بحث شدند. در اینجا دستور کارهایی برای موارد زیر می‌آید: (۱) استفاده از منحنی درجه‌بندی برای تعیین آهن در آب، (۲) استفاده از روش افزایش استاندارد برای تعیین منگنز در فولاد و (۳) تعیین طیف نورسنجی pH یک محلول بافر.

۲۹ک-۱. تمیز کردن و دستکاری سلولها

صحت اندازه‌گیریهای طیف نورسنجی تا حد زیادی به در دسترس بودن سلولهای جفت و جور با کیفیت خوب بستگی دارد. این سلولها باید در فواصل منظم در برابر یکدیگر درجه‌بندی شوند تا تفاوتهای ناشی از خراشیدگی، خط افتادگی و فرسودگی آشکار شود. به همان اندازه مهم است که درست قبل از وارد کردن سلولها به درون نورسنج یا طیف نورسنج، سطوح خارجی (پنجره‌ها) آنها خوب تمیز شوند. روش بهتر این است که پنجره‌ها را با یک کاغذ عدسی فرو برده شده در متانول پاک کنید و سپس بگذارید متانول تبخیر شود. به این ترتیب پنجره‌ها عاری از آلاینده‌ها خواهند شد. نشان داده شده است که این روش، در مقایسه با روش متداول پاک کردن پنجره‌ها با کاغذ عدسی خشک که تمایل دارد باقیمانده‌ای از کاغذ و لایه‌ای روی پنجره برجای بگذارد، بسیار برتر است [۱۱].

۲۹ک-۲. تعیین آهن در آب معدنی

بحث

کمپلکس قرمز مایل به نارنجی که بین آهن (II) و ۱، ۱۰- فنانتروлін (ارتوفنانتروлін) تشکیل می‌شود، برای تعیین آهن در مخازن آب مفید است. این واکنشگر، باز ضعیفی است که در محیط اسیدی واکنش می‌دهد تا ۱، ۱۰- فنانترولینوم، phenH^+ را تشکیل دهد. از این رو، تشکیل کمپلکس با آهن به بهترین وجه با معادله زیر تشریح می‌شود:



ساختار کمپلکس در نکته ۱۶-۱ نشان داده شده است. ثابت تشکیل این تعادل در 25°C ، 1.0×10^6 است. آهن (II) به طور کمی در گستره pH بین ۳ و ۹، کمپلکس می‌دهد. برای جلوگیری از رسوب کردن نمکهای آهن مانند فسفاتها، معمولاً pH در حدود ۳٫۵ پیشنهاد می‌شود. مقداری اضافی از واکنشگر کاهنده، مانند هیدروکسیل آمین یا هیدروکینون، برای نگه داشتن آهن در حالت ۲+ لازم است. کمپلکس تشکیل شده خیلی پایدار است.

این اندازه‌گیری را می‌توان با یک طیف‌نورسنج در 508 nm و یا با یک نورسنج مجهز به صافی سبز انجام داد.

تهیه محلولها

(الف) محلول آهن استاندارد، 1 mg/mL از 0.0702 g از $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با خلوص واکنشگری را وزن کنید (با دقت 0.2 mg) و در بالن حجمسنجی ۱ لیتری بریزید. آن را در ۵۰ mL آب حاوی ۱ تا ۲ mL سولفوریک اسید حل، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

(ب) هیدروکسیل آمین هیدروکلرید. (کافی برای ۸۰ تا ۹۰ اندازه گیری). 10 g $\text{H}_2\text{NOH} \cdot \text{HCl}$ را در حدود ۱۰۰ mL آب مقطر حل کنید.

(ج) محلول ۱، ۱۰ - فنانترولین (کافی برای ۸۰ تا ۹۰ اندازه گیری). 10 g از ۱، ۱۰ - فنانترولین یک آبه را در حدود ۱ L آب حل کنید. در صورت لزوم کمی گرم کنید. یک میلی لیتر از این محلول برای نه بیشتر از حدود 9 mg از Fe کافی است. بیش از مقدار لزوم واکنشگر تهیه نکنید؛ زیرا در اثر ماندن کدر می شود و باید دور ریخته شود.

(د) سدیم استات، 0.12 M . (کافی برای ۸۰ تا ۹۰ اندازه گیری). 166 g از $\text{NaOAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ را در ۱ L آب مقطر حل کنید.

روش کار

تهیه منحنی درجه بندی

۲۵۰۰ mL از محلول استاندارد آهن را به یک بالن حجمسنجی ۱۰۰ میلی لیتری و ۲۵ mL آب مقطر را به بالن حجمسنجی ۱۰۰ میلی لیتری دوم انتقال دهید. ۱ mL از هیدروکسیل آمین، ۱۰ mL از سدیم استات و ۱۰ mL از ۱، ۱۰ - فنانترولین به هر بالن بیفزایید. بگذارید مخلوطها برای ۵ دقیقه باقی بمانند، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. یک جفت سلول جفت و جور را برای دستگاه تمیز کنید. هر سلول را با حداقل سه قسمت از محلولی که قرار است با آن پر شود، آبکشی کنید. جذب استاندارد را نسبت به شاهد اندازه گیری کنید. روش کار بالا را با حداقل سه حجم دیگر از محلول آهن استاندارد تکرار نمایید؛ سعی کنید گستره جذب بین ۰.۱ و ۰.۹ را پوشانند. منحنی درجه بندی را رسم کنید.

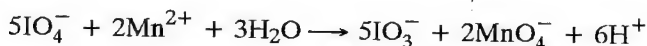
تعیین آهن

۱۰۰۰ mL از مجهول را به درون بالن حجمسنجی ۱۰۰ میلی لیتری بریزید، دقیقاً به همان روشی که برای استانداردها به کار بردید، آن را مورد عمل قرار دهید، جذب را نسبت به شاهد اندازه گیری کنید. در صورت لزوم، حجم مجهول برداشته شده برای اندازه گیریهای جذب نمونه های تکراری را تغییر دهید تا در گستره منحنی درجه بندی قرار گیرند. قسمت در میلیون آهن موجود در مجهول را گزارش کنید.

۳۲۹-۳. تعیین منگنز در فولاد

بحث

مقادیر کم منگنز به آسانی با اکسایش $Mn(II)$ به یون پررنگ پرمنگنات به طریق رنگ‌سنجی اندازه‌گیری می‌شود. پتاسیم پریدات واکنشگر اکسنده مؤثری برای این منظور است، واکنش چنین است:



محلولهای پرمنگنات حاوی مقدار اضافی از پریدات، کاملاً پایدارند. مزاحمهای این روش کم‌اند. حضور اکثر یونهای رنگی را می‌توان با استفاده از یک شاهد، جبران کرد. سریم (III) و کروم (III) استثنا هستند؛ این یونها با پریدات محصولات اکسایشی تولید می‌کنند که در طول موج به کار رفته برای اندازه‌گیری پرمنگنات تا اندازه‌ای جذب دارند. روش داده شده در اینجا برای فولادهایی اعمال‌پذیر است که شامل مقادیر زیادی کروم نیستند. نمونه در نیتریک اسید حل می‌شود. کربن موجود در فولاد با پروکسودی سولفات اکسید می‌شود. آهن (III) به عنوان یک منبع تداخل توسط کمپلکس‌دادن با فسفریک اسید، حذف می‌شود. از روش افزایش استاندارد (صفحه ۶۵۳) برای برقراری ارتباط بین جذب و مقدار منگنز در نمونه استفاده می‌شود. یک طیف نورسنج نشانش شده در ۵۲۵ nm یا یک نورسنجی با صافی سبز را می‌توان برای اندازه‌گیری جذب به کار برد.

تهیه محلولها

(الف) محلول منگنز (II) استاندارد. (کافی برای چند صد تجزیه). ۰.۱ g از منگنز را وزن کنید (با دقت ۰.۱ mg)، در بشر ۵۰ میلی‌لیتری بریزید و در حدود ۱۰ mL از ۶ M HNO_3 حل کنید (از هود استفاده کنید). به آرامی بجوشانید تا اکسیدهای نیتروژن خارج شوند. خنک کنید، سپس محلول را به طور کمی به یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری انتقال دهید. تا نشانه با آب رقیق و کاملاً مخلوط کنید. منگنز موجود در ۱ mL محلول استاندارد پس از تبدیل به پرمنگنات، باعث می‌شود که جذب حجم ۵۰ میلی‌لیتر به اندازه ۰.۰۹ افزایش یابد.

روش کار

مجهول به خشک‌کردن نیاز ندارد. در صورتی که آثار روغن روی سطح مجهول وجود دارد، با استون آن را آبکشی و کمی خشک کنید. دو نمونه را (با دقت ۰.۱ mg) وزن کنید

(یادداشت ۱)، داخل بشرهای ۱۵۰ میلی لیتری بریزید. در حدود ۵۰ mL از HNO_3 ۶M بیفزایید و به آرامی بجوشانید (از هود استفاده کنید)؛ گرمادادن به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه باید کافی باشد. با احتیاط در حدود ۱ g از آمونیوم پروکسودی سولفات بیفزایید و برای ۱۰ تا ۱۵ دقیقه دیگر به آرامی بجوشانید. در صورتی که محلول صورتی رنگ است یا رسوب MnO_2 دارد، ۱ mL از NH_4HSO_3 (یا ۱ g از NaHSO_3) بیفزایید و برای ۵ دقیقه گرما دهید. خنک کنید، به طور کمی آن را به بالنهای حجم سنجی ۲۵۰ میلی لیتری انتقال دهید (یادداشت ۲). تا نشانه با آب رقیق و خوب مخلوط کنید. از یک پی پت ۲۰۰۰ میلی لیتری برای انتقال سه حجم از هر نمونه به بشرهای مجزا استفاده کنید. به ترتیب زیر عمل کنید.

نمونه	حجم H_3PO_4 ۸۵٪	حجم Mn استاندارد، mL	جرم g KIO_4
۱	۵	(یادداشت ۳) ۰٫۰۰	۰٫۴
۲	۵	(یادداشت ۳) ۵٫۰۰	۰٫۴
۳	۵	(یادداشت ۳) ۰٫۰۰	۰٫۰

هر محلول را برای ۵ دقیقه به آرامی بجوشانید، خنک کنید و به طور کمی آن را به یک بالن حجم سنجی ۵۰ میلی لیتری منتقل کنید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. جذب نمونه های ۱ و ۲ را با استفاده از حجم ۳ به عنوان شاهد، اندازه گیری کنید (یادداشت ۴). درصد منگنز را در مجهول گزارش کنید.

یادداشتها

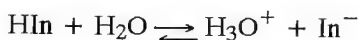
- ۱- اندازه نمونه به محتوای منگنز مجهول بستگی دارد، با مربی در این باره مشورت کنید.
- ۲- در صورتی که آثار کدوری وجود دارد، محلولها را ضمن انتقال به بالنهای حجم سنجی، صاف کنید.
- ۳- حجم افزایش استاندارد توسط جذب نمونه تعیین می شود. مفید است که توسط تولید پرمنگنات در حدود ۲۰ mL از نمونه، رقیق کردن تا حدود ۵۰ mL و اندازه گیری جذب، یک تقریب تخمینی به دست آید.
- ۴- یک شاهد منفرد را برای تمام اندازه گیریها می توان به کار برد، نمونه ها با تفاوت وزنی در گستره ۵۰ mg از یکدیگر تهیه شوند.

۲۹-۴. تعیین طیف نورسنجی pH

بحث

pH یک بافر مجهول با افزایش شناساگر باز / اسید و اندازه‌گیری طیف نورسنجی جذب محلول حاصل، تعیین می‌شود. از آنجا که بین طیف شکل‌های اسیدی و بازی شناساگر همپوشانی وجود دارد، لازم است، ضریب جذب مولی جداگانه برای هر شکل در دو طول‌موج ارزیابی شود. برای بحث بیشتر، صفحه ۶۵۹ را ببینید.

رابطه بین دو شکل سبز برموکرزول در یک محلول آبی با تعادل زیر توضیح داده می‌شود:



که برای آن

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1.6 \times 10^{-5}$$

ارزیابی طیف نورسنجی $[\text{In}^-]$ و $[\text{HIn}]$ ، محاسبه $[\text{H}_3\text{O}^+]$ را ممکن می‌سازد.

تهیه محلولها

(الف) سبز برموکرزول، $1.0 \times 10^{-4} M$ ، (کافی برای حدود ۵ اندازه‌گیری).
 ۴۰.۰ mg (با دقت ۰.۱ mg) از نمک سدیم سبز برموکرزول (720 g/mol) در آب حل و در یک بالن حجم‌سنجی تا ۵۰۰ mL رقیق کنید.
 (ب) $4.0 M \text{ HCl}$ ، در حدود ۴ mL از HCl غلیظ را با آب تا حدود ۱۰۰ mL رقیق کنید.

(ج) $4.0 M \text{ NaOH}$ ، در حدود ۷ mL از $6 M \text{ NaOH}$ را با آب تا حدود ۱۰۰ mL رقیق کنید.

روش کار

تعیین طیفهای جذبی مجزا

حجمهای ۲۵۰۰ میلی‌لیتری از محلول شناساگر سبز برموکرزول را به دو بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. به یکی، ۲۵ mL از $4.0 M \text{ HCl}$ و به دیگری، ۲۵ mL از $4.0 M \text{ NaOH}$ اضافه کنید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.
 طیفهای جذبی را برای شکل‌های اسیدی و باز مزدوج شناساگر بین ۴۰۰ و ۶۰۰ nm با استفاده از آب به عنوان شاهد، به دست آورید. مقادیر جذب را در حالت عادی در

فواصل nm-۱۰ و در صورت لزوم در فواصل نزدیکتر برای تعیین ماکسیمم و مینیمم، ثبت کنید. ضریب جذب مولی HIn و In^- را در طول موجهای مربوط به ماکسیمم جذب آنها ارزیابی کنید.

تعیین pH بافر مجهول

mL ۲۵۰۰ از محلول ذخیرهٔ شناساگر سبز برموکروزول را به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. mL ۵۰۰ بافر مجهول بیفزایید، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. جذب محلول رقیق شده را در طول موجهایی که ضریب جذب آنها محاسبه شده است، اندازه بگیرید. pH بافر را گزارش کنید.

۲۹. طیف‌بینی اتمی

چند روش تجزیهٔ مبتنی بر طیف‌بینی اتمی در فصل ۲۴ بحث شده است. یکی از چنین موارد کاربردی، جذب اتمی است که در آزمایش زیر نشان داده می‌شود.

۲۹-۱. تعیین سرب در برنج به وسیلهٔ طیف‌بینی جذب اتمی

بحث

برنج و سایر آلیاژهای مسی معمولاً حاوی غلظتهای مختلفی از سرب، روی و قلع‌اند. طیف‌بینی جذب اتمی، تعیین کمی این عناصر را ممکن می‌سازد. صحت این روش کار به اندازهٔ صحت قابل حصول با اندازه‌گیریهای وزن‌سنجی یا حجم‌سنجی زیاد نیست، اما زمان بسیار کمتری برای به دست آوردن اطلاعات تجزیه‌ای مورد نیاز است.

نمونهٔ وزن شده‌ای در مخلوط نیتریک و هیدروکلریک اسید حل می‌شود که آخری برای جلوگیری از رسوب دادن قلع به صورت متاستانیک اسید، $SnO_2 \cdot xH_2O$ مورد نیاز است. پس از رقیق کردن مناسب، نمونه به داخل شعله پاشیده و جذب تابش لامپ کاتدی توخالی اندازه‌گیری می‌شود.

تهیهٔ محلولها

محلول سرب استاندارد، 100 mg/L ، مقداری از $Pb(NO_3)_2$ با خلوص واکنشگری را برای حدود ۱ ساعت در $110^\circ C$ خشک و سپس خنک کنید. 17 g را وزن کنید (با دقت 1 mg) و داخل یک بالن حجم‌سنجی ۱ L بریزید. جامد را در محلول محتوی 5 mL آب و ۱ تا 3 mL از HNO_3 غلیظ حل کنید. با آب مقطر تا نشانه رقیق کنید و خوب مخلوط سازید.

روش کار

دو نمونه از مجهول را وزن کنید (یادداشت ۱) و در بشرهای ۱۵۰ میلی‌لیتری بریزید. با شیشه ساعت بپوشانید و سپس در مخلوطی متشکل از حدود ۴ mL از HNO_3 غلیظ و ۴ mL از HCl غلیظ (یادداشت ۲) حل کنید (از هود استفاده کنید). به آرامی بجوشانید تا اکسیدهای نیتروژن خارج شوند، خنک کنید، محلولها را به طور کمی به بالنهای حجم‌سنجی ۲۵۰ mL مجزا انتقال دهید، تا نشانه با آب رقیق کنید و خوب مخلوط نمایید.

با استفاده از یک بورت، حجمهای ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی‌لیتری از محلول استاندارد سرب را به بالنهای حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری مجزا منتقل کنید. ۴ mL از HNO_3 غلیظ و ۴ mL از HCl غلیظ به هر یک بیفزایید و با آب تا نشانه رقیق کنید. حجمهای ۱۰۰ و ۱۰ mL از هر نمونه را به بالنهای حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب تا نشانه رقیق کنید.

تکفامساز را در ۲۸۳۳ nm نشانش کنید و جذب هر استاندارد و نمونه را در آن طول موج، اندازه بگیرید. برای هر اندازه‌گیری، حداقل سه بار و ترجیحاً بیشتر، جذب را بخوانید.

داده‌های درجه‌بندی را رسم کنید. درصد سرب در برنج را گزارش کنید.

یادداشتها

۱- وزن نمونه به مقدار سرب موجود در برنج و حساسیت دستگاه مورد استفاده برای اندازه‌گیریهای جذب بستگی دارد. نمونه حاوی ۶ تا ۱۰ mg سرب مناسب است. با مربی مشورت کنید.

۲- برنجهایی که مقادیر زیادی قلع دارند، برای جلوگیری از تشکیل متاستانیک اسید، به HCl بیشتری احتیاج دارند. نمونه‌های رقیق‌شده ممکن است در اثر ماندن طولانی مدت، کمی کدر شوند؛ کدری جزئی اثری بر روی اندازه‌گیری سرب ندارد.

۲۹-۲. تعیین سدیم، پتاسیم و کلسیم در آبهای معدنی با طیف‌بینی نشر اتمی

بحث

یک روش ساده برای تعیین فلزات قلیایی خاکی در آب و سرم خون براساس طیفهای مشخصه این عناصر که هنگام افشاندن به درون شعله‌ای از گاز طبیعی / هوا نشر می‌کنند، استوار است. دستور کارهای داده شده برای تجزیه این سه عنصر در نمونه‌های آب مناسب است. از بافرهای تابشی (صفحه ۶۱۶) استفاده می‌شود تا اثر هر عنصر بر روی شدت عناصر دیگر به حداقل برسد.

تهیه محلولها

- (الف) محلول کلسیم استاندارد تقریباً 500 ppm . مقداری از CaCO_3 را برای حدود ۱ ساعت در 110°C خشک کنید. در خشکانه‌ای خنک و 1.25 g از آن وزن کنید (با دقت میلی‌گرم) و در بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری بریزید. حدود 200 mL آب مقطر و در حدود 10 mL از HCl غلیظ بیفزایید، طی افزایش اسید بشر را با شیشه ساعت پیوشانید تا از اتلاف ناشی از پرتاب شدن محلول جلوگیری شود. پس از اینکه واکنش کامل شد، محلول را به طور کمی به یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری منتقل، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.
- (ب) محلول پتاسیم استاندارد تقریباً 500 ppm . مقداری KCl را برای ۱ ساعت در 110°C خشک کنید. خنک و در حدود 0.95 g را وزن کنید (با دقت میلی‌گرم) و در بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری بریزید. جامد را در آب مقطر حل و تا نشانه رقیق کنید.
- (ج) محلول سدیم استاندارد تقریباً 500 ppm . با استفاده از 1.25 g (با دقت میلی‌گرم) NaCl خشک، مانند قسمت (ب) عمل کنید.
- (د) بافر تابشی برای تعیین کلسیم. حدود 100 mL از محلولی که به ترتیب با NaCl ، KCl و MgCl_2 سیر شده است، تهیه کنید.
- (ه) بافر تابشی برای تعیین پتاسیم. حدود 100 mL از محلولی که به ترتیب با NaCl ، CaCl_2 و MgCl_2 سیر شده است، تهیه کنید.
- (و) بافر تابشی برای تعیین سدیم. حدود 100 mL از محلولی که به ترتیب با KCl ، CaCl_2 و MgCl_2 سیر شده است، تهیه کنید.

روش کار

تهیه منحنیهای کار

500 mL از بافر تابشی مناسب را به هر سری از بالنهای حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری بیفزایید. حجمهایی از استاندارد طوری بیفزایید تا محلولهایی در گستره‌ای از ۱۰ تا 100 ppm نسبت به کاتیون مورد اندازه‌گیری تولید شود. با آب تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. شدت نشر را برای هر محلول اندازه‌گیری کنید، برای هر یک حداقل سه بار نشر را بخوانید. بین هر مجموعه از اندازه‌گیریها، آب مقطر بپاشید. مقادیر میانگین را برای نشر زمینه‌ای تصحیح کنید و از داده‌ها، یک منحنی کار به دست آورید.

برای دو کاتیون دیگر، روش را تکرار کنید.

تجزیه یک نمونه آب

دو حجم تکراری از مجهول را مطابق دستور کار مربوط به تهیه منحنیهای کار، تهیه کنید.

در صورت لزوم، یک استاندارد برای درجه‌بندی جواب دستگاه به منحنی به کار برید و سپس شدت نشر مجهول را اندازه بگیرید. داده‌ها را برای نشر زمینه‌ای تصحیح کنید. غلظت کاتیون در مجهول را توسط مقایسه با منحنی کار، تعیین کنید.

۲۹ م. جداسازی کاتیونها با تبادل یونی

کاربرد رزینهای تبادل یونی برای جداسازی گونه‌های یونی دارای بار مخالف در بخش ۲۵ بحث شده است. دستور کارهایی برای جداسازی تبادل یونی نیکل (II) از روی (II) مبتنی بر تبدیل یونهای روی به کمپلکسهای کلروی با بار منفی در زیر می‌آید. پس از جداسازی، هر یک از کاتیونها توسط تیتراسیون با EDTA اندازه‌گیری می‌شود.

بحث

جداسازی دو کاتیون براساس تفاوت در تمایل آنها به تشکیل کمپلکسهای آنیونی استوار است. کمپلکسهای کلروزینکات (II) پایدار (مانند ZnCl_3^- و ZnCl_4^{2-}) در هیدروکلریک اسید ۲ M تشکیل شده و بر روی یک رزین تبادل آنیونی نگه‌داشته می‌شوند. در مقابل، نیکل (II) در این محیط کمپلکس قابل ملاحظه‌ای نمی‌دهد و به سرعت از میان چنین ستونی عبور می‌کند. پس از اینکه جداسازی کامل شد، شستشو با آب به طور مؤثری کمپلکسهای کلرو را تجزیه می‌کند خارج‌شدن روی را ممکن می‌سازد.

نیکل و روی هر دو توسط تیتراسیون با EDTA استاندارد در pH برابر ۱۰ تعیین می‌شوند. سیاه اریوکروم T، شناساگر تیتراسیون روی است. از قرمز برموپروگالول یا مورکسید برای تیتراسیون نیکل استفاده می‌شود.

تهیه محلولها

- (الف) EDTA/استاندارد. بخش ۲۹ د-۲ را ببینید.
- (ب) بافر ۱۰ pH. بخش ۲۹ د-۱ را ببینید.
- (ج) شناساگر سیاه اریوکروم T. بخش ۲۹ د-۱ را ببینید.
- (د) شناساگر قرمز برموپروگالول. (کافی برای ۱۰۰ تیتراسیون). ۵ g شناساگر جامد را در ۱۰۰ mL از اتانول ۵۰٪ (v/v) حل کنید.
- (ه) شناساگر مورکسید. جامد تقریباً ۲٪ وزنی نسبت به NaCl است. تقریباً ۲ g برای هر تیتراسیون لازم است. از آنجا که محلولهای این شناساگر کاملاً ناپایدارند، از جسم جامد استفاده می‌شود.

تهیه ستونهای تبادل یونی

یک ستون تبادل یونی نوعی، استوانه‌ای به طول ۲۵ cm تا ۴۰ cm و قطر آن ۱ تا ۱.۵ cm است. یک شیر در انتهای پایینی، تنظیم جریان مایع را در درون ستون ممکن می‌سازد. یک بورت ستون مناسبی است. پیشنهاد می‌شود دو ستون تهیه شود تا عمل همزمان روی دو نمونه بی‌همتا ممکن گردد.

یک تویی از پشم شیشه برای نگه داشتن ذرات رزین، وارد کنید. سپس به اندازه کافی رزین تبادل آنیونی بازی قوی بریزید (یادداشت) تا ستونی ۱۰ تا ۱۵ سانتیمتری به دست آید. ستون را با حدود ۵۰ mL از ۵ M NH_3 و به دنبال آن با ۱۰۰ mL آب و ۱۰۰ mL از ۲ M HCl بشوید. در انتهای این چرخه، جریان باید متوقف شود به طوری که سطح مایع، ۱ cm بالای ستون رزین باقی بماند. هیچ وقت نباید اجازه داد که سطح مایع زیر سطح رزین بیاید.

یادداشت

آمبرلیت ۴۰۰ CG یا هم‌ارز آن را می‌توان به کار برد.

روش کار

مجهول را که حاوی بین ۲ و ۴ mmol از Ni^{2+} و Zn^{2+} است، در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید. ۱۶ mL از ۱۲ M HCl بیفزایید، تا نشانه با آب مقطر رقیق و خوب مخلوط کنید. محلول حاصل نسبت به اسید تقریباً ۲ M است. ۱۰۰ mL از مجهول رقیق‌شده را به ستون انتقال دهید. یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری را پایین ستون قرار داده و به کندی محلول را تخلیه کنید تا سطح محلول تقریباً بالای رزین قرار گیرد. داخل ستون را با چند حجم ۲ تا ۳ mL از ۲ M HCl آبکشی کنید، پس از هر بار شستشو، سطح مایع را درست بالای سطح رزین بیاورید. نیکل را با حدود ۵۰ mL از ۲ M HCl تحت سرعت جریان ۲ تا ۳ mL/min بشوید.

Zn(II) را توسط عبور دادن حدود ۱۰۰ mL آب از درون ستون، با استفاده از همان سرعت جریان، بشوید، مایع را در یک بالن مخروطی ۵۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری کنید.

تیتراسیون نیکل

محلول محتوی نیکل را تا خشک شدن تبخیر کنید تا HCl اضافی خارج شود. از گرمادادن بیشتر پرهیز کنید، نباید اجازه داد NiCl_2 باقیمانده به NiO تجزیه شود. باقیمانده را در ۱۰۰ mL آب مقطر حل کنید، ۱۰ تا ۲۰ mL از بافر $\text{pH} = ۱۰$ بیفزایید.

۱۵ قطره شناساگر قرمز برموپیروگالول یا $2g$ + مورکسید بیفزایید و تا تغییر رنگ محلول، تیترا کنید (آبی به ارغوانی برای قرمز برموپیروگالول، زرد به ارغوانی برای مورکسید).

میلی گرمهای نیکل در مجهول را محاسبه کنید.

تیتراسیون روی

۱۰ تا ۲۰ mL از بافر $pH = 10$ و ۱ تا ۲ قطره سیاه اریوکروم T به محصول شویش بیفزایید. با محلول EDTA استاندارد تا تغییر رنگ از زرد به آبی، تیترا کنید. میلی گرمهای روی در مجهول را محاسبه کنید.

مراجع

1. J. W. Hill and L. Bellows, *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63(4), 357.
2. J. P. Rawat and S. Iqbal M. Kamoopuri, *ibid.*, **1986**, 63(6), 537.
3. D. D. Perrin. W. L. F. Armarego and D. R. Perrin, *Chemistry International*, **1987**, 9(1), 3.
4. J. Beukenkemp and W. Rieman III, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. II, pp. 6987–7001. New York: Wiley, 1974.
5. *Official Methods of Analysis*, 15th ed., p. 18. Washington, D. C.: Association of Official Analytical Chemists, 1990.
6. W. J. Blaedel and H. T. Knight, *Anal. Chem.*, **1954**, 26(4), 741.
7. H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, pp. 369–372. New York: McGraw–Hill, 1960.
8. W. M. McNevin and O. H. Kriege, *Anal. Chem.*, **1953**, 25(5), 767; A. A. Woolf, *Anal. Chem.*, **1982**, 54(12), 2134.
9. Orion Research, Boston, MA.
10. T. S. Light and C. C. Cappuccino, *J. Chem. Educ.*, 1975, 52, 247.
11. J. O. Erickson and T. Surles, *Amer. Lab.*, **1976**, 8(6), 50.

پیوست ۱

ثابتهای حاصلضرب انحلالپذیری در ۲۵°C

ترکیب	فرمول	K_{sp}	یادداشتها
آلومینیم هیدروکسید	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}	
باریم کربنات	$BaCO_3$	5.0×10^{-9}	
باریم کرومات	$BaCrO_4$	2.1×10^{-10}	
باریم هیدروکسید	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}	
باریم یدات	$Ba(IO_3)_2$	1.57×10^{-9}	
باریم اکسالات	BaC_2O_4	1×10^{-6}	
باریم سولفات	$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	
کادمیم کربنات	$CdCO_3$	1.8×10^{-14}	
کادمیم هیدروکسید	$Cd(OH)_2$	4.5×10^{-15}	
کادمیم اکسالات	CdC_2O_4	9×10^{-8}	
کادمیم سولفید	CdS	1×10^{-27}	
کلسیم کربنات	$CaCO_3$	4.5×10^{-9}	کلسیت
	$CaCO_3$	6.0×10^{-9}	آرژونیت
کلسیم فلوئورید	CaF_2	3.9×10^{-11}	
کلسیم هیدروکسید	$Ca(OH)_2$	6.5×10^{-6}	
کلسیم اکسالات	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	1.7×10^{-9}	
کلسیم سولفات	$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	
کبالت (II) کربنات	$CoCO_3$	1.0×10^{-10}	
کبالت (II) هیدروکسید	$Co(OH)_2$	1.3×10^{-15}	

ترکیب	فرمول	K_{sp}	یادداشتها
کیالت (II) سولفید	CoS	5×10^{-22}	α
	CoS	3×10^{-26}	β
مس (I) برمید	CuBr	5×10^{-9}	
مس (I) کلرید	CuCl	1.9×10^{-7}	
مس (I) هیدروکسید*	Cu ₂ O	2×10^{-15}	
مس (I) یدید	CuI	1×10^{-12}	
مس (I) تیوسیانات	CuSCN	4.0×10^{-14}	
مس (II) هیدروکسید	Cu(OH) ₂	4.8×10^{-20}	
مس (II) سولفید	CuS	8×10^{-37}	
آهن (II) کربنات	FeCO ₃	2.1×10^{-11}	
آهن (II) هیدروکسید	Fe(OH) ₂	4.1×10^{-15}	
آهن (II) سولفید	FeS	8×10^{-19}	
آهن (III) هیدروکسید	Fe(OH) ₃	2×10^{-39}	
لانتانوم یدات	La(IO ₃) ₃	1.0×10^{-11}	
سرب کربنات	PbCO ₃	7.4×10^{-14}	
سرب کلرید	PbCl ₂	1.7×10^{-5}	
سرب کرومات	PbCrO ₄	3×10^{-13}	
سرب هیدروکسید	PbO**	8×10^{-16}	زرد
	PbO**	5×10^{-16}	قرمز
سرب یدید	PbI ₂	7.9×10^{-9}	
سرب اکسالات	PbC ₂ O ₄	8.5×10^{-9}	$\mu = 0.05$
سرب سولفات	PbSO ₄	1.6×10^{-8}	
سرب سولفید	PbS	3×10^{-28}	
منیزیم آمونیوم فسفات	MgNH ₄ PO ₄	3×10^{-13}	
منیزیم کربنات	MgCO ₃	3.5×10^{-8}	
منیزیم هیدروکسید	Mg(OH) ₂	7.1×10^{-12}	
منگنز کربنات	MnCO ₃	5.0×10^{-10}	
منگنز هیدروکسید	Mn(OH) ₂	2×10^{-13}	
منگنز سولفید	MnS	3×10^{-11}	صورتی
	MnS	3×10^{-14}	سبز

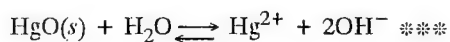
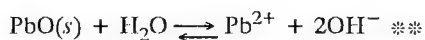
ترکیب	فرمول	K_{sp}	یادداشتها
جیوه (I) برمید	Hg_2Br_2	5.6×10^{-23}	
جیوه (I) کربنات	Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	
جیوه (I) کلرید	Hg_2Cl_2	1.2×10^{-18}	
جیوه (I) یدید	Hg_2I_2	4.7×10^{-29}	
جیوه (I) تیوسیانات	$Hg_2(SCN)_2$	3.0×10^{-20}	
جیوه (II) هیدروکسید	HgO^{***}	3.6×10^{-26}	
جیوه (II) سولفید	HgS	2×10^{-53}	سیاه
	HgS	5×10^{-54}	قرمز
نیکل کربنات	$NiCO_3$	1.3×10^{-7}	
نیکل هیدروکسید	$Ni(OH)_2$	6×10^{-16}	
نیکل سولفید	NiS	4×10^{-20}	α
	NiS	1.3×10^{-25}	β
نقره آرسنات	Ag_3AsO_4	6×10^{-23}	
نقره برمید	$AgBr$	5.0×10^{-13}	
نقره کربنات	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	
نقره کلرید	$AgCl$	1.82×10^{-10}	
نقره کرومات	Ag_2CrO_4	1.2×10^{-12}	
نقره سیانید	$AgCN$	2.2×10^{-16}	
نقره یدات	$AgIO_3$	3.1×10^{-8}	
نقره یدید	AgI	8.3×10^{-17}	
نقره اکسالات	$Ag_2C_2O_4$	3.5×10^{-11}	
نقره سولفید	Ag_2S	8×10^{-51}	
نقره تیوسیانات	$AgSCN$	1.1×10^{-12}	
استرونیسم کربنات	$SrCO_3$	9.3×10^{-10}	
استرونیسم اکسالات	SrC_2O_4	5×10^{-8}	
استرونیسم سولفات	$SrSO_4$	3.2×10^{-7}	
تالیم (I) کلرید	$TlCl$	1.8×10^{-4}	
تالیم (I) سولفید	Tl_2S	6×10^{-22}	
روی کربنات	$ZnCO_3$	1.0×10^{-10}	
روی هیدروکسید	$Zn(OH)_2$	3.0×10^{-16}	بی‌ریخت

ترکیب	فرمول	K_{sp}	یادداشتها
روی اکسالات	ZnC_2O_4	8×10^{-9}	
روی سولفید	ZnS	2×10^{-25}	α
	ZnS	3×10^{-23}	β

اکثر این داده‌ها از منبع:

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 3-6. New York: Plenum, 1976-1989.

گرفته شده است. در اکثر موارد، قدرت یونی ۰٫۱ م و دما $25^\circ C$ بود.



پیوست ۲

ثابت تفکیک اسیدها در ۲۵°C

اسید	فرمول	K_1	K_2	K_3
استیک اسید	CH_3COOH	1.75×10^{-5}		
یون آمونیوم	NH_4^+	5.7×10^{-10}		
یون آنیلینیوم	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	2.51×10^{-5}		
آرسنیک اسید	H_3AsO_4	5.8×10^{-3}	1.1×10^{-7}	3.2×10^{-12}
آرسینو اسید	H_3AsO_3	5.1×10^{-10}		
بنزوئیک اسید	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	6.28×10^{-5}		
بوریک اسید	H_3BO_3	5.81×10^{-10}		
۱- بوتانویک اسید	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	1.52×10^{-5}		
کربنیک اسید	H_2CO_3	4.45×10^{-7}	4.69×10^{-11}	
کلرواستیک اسید	ClCH_2COOH	1.36×10^{-3}		
سیتریک اسید	$\text{HOOC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	7.45×10^{-4}	1.73×10^{-5}	4.02×10^{-7}
یون دی متیل آمونیوم	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	1.68×10^{-11}		
یون اتانول آمونیوم	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_3^+$	3.18×10^{-10}		
یون اتیل آمونیوم	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	2.31×10^{-11}		
یون اتیلن دی آمونیوم	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$	1.42×10^{-7}	1.18×10^{-10}	
فرمیک اسید	HCOOH	1.8×10^{-4}		
فوماریک اسید	<i>trans</i> - $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	8.85×10^{-4}	3.21×10^{-5}	
گلیکولیک اسید	HOCH_2COOH	1.47×10^{-4}		
یون هیدرازینیوم	H_2NNH_3^+	1.05×10^{-8}		

اسید	فرمول	K_1	K_2	K_3
هیدرازوبیک اسید	NH_3	2.2×10^{-5}		
هیدروژن سیانید	HCN	6.2×10^{-10}		
هیدروژن فلوئورید	HF	6.8×10^{-4}		
هیدروژن پروکسید	H_2O_2	2.2×10^{-12}		
هیدروژن سولفید	H_2S	9.6×10^{-8}	1.3×10^{-14}	
یون هیدروکسیل آمونیم	HONH_3^+	1.1×10^{-6}		
اسید هیپوکلرواسید	HOCl	3.0×10^{-8}		
یدیک اسید	HIO_3	1.7×10^{-1}		
لاکتیک اسید	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	1.38×10^{-4}		
مالئیک اسید	<i>cis</i> - HOOCCH:CHCOOH	1.3×10^{-2}	5.9×10^{-7}	
مالیک اسید	$\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$	3.48×10^{-4}	8.0×10^{-6}	
مالونیک اسید	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	1.42×10^{-3}	2.01×10^{-6}	
مندلیک اسید	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$	4.0×10^{-4}		
یون متیل آمونیم	CH_3NH_3^+	2.3×10^{-11}		
نیترو اسید	HNO_2	7.1×10^{-4}		
اکسالیک اسید	HOCCOOH	5.6×10^{-2}	5.42×10^{-5}	
پریدیک اسید	H_5IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
فنول	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	1.0×10^{-10}		
فسفریک اسید	H_3PO_4	7.11×10^{-3}	6.32×10^{-8}	4.5×10^{-13}
فسفرو اسید	H_3PO_3	2×10^{-2}	1.62×10^{-7}	
<i>o</i> -فتالیک اسید	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$	1.12×10^{-3}	3.91×10^{-6}	
پیکریک اسید	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$	4.3×10^{-1}		
یون پیریدینیوم	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}^+$	7.5×10^{-12}		
پروپانویک اسید	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1.34×10^{-5}		
یون پیریدینیوم	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	5.9×10^{-6}		
پیرویک اسید	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	3.2×10^{-3}		
سالیسیلیک اسید	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$	1.06×10^{-3}		
سولفامیک اسید	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$	1.03×10^{-1}		
سوکسینیک اسید	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	6.21×10^{-5}	2.31×10^{-6}	
سولفوریک اسید	H_2SO_4	قوی	1.02×10^{-2}	

اسید	فرمول	K_1	K_2	K_3
سولفورواسید	H_2SO_3	1.23×10^{-2}	6.6×10^{-8}	
تارتریک اسید	$HOOC(CHOH)_2COOH$	9.2×10^{-4}	4.31×10^{-5}	
تیوسیانیک اسید	$HSCN$	0.13		
تیوسولفوریک اسید	$H_2S_2O_3$	0.3	2.5×10^{-2}	
تری کلرواستیک اسید	Cl_3CCOOH	3		
یون تری متیل آمونیوم	$(CH_3)_3NH^+$	1.58×10^{-10}		

اکثر داده‌ها برای قدرت یونی صفر است (گرفته شده از:

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1-6. New York: Plenum Press, 1974-1989.)

پیوست ۳

ثابتهای تشکیل در ۲۵°C

لیگاند	کاتیون	$\log K_1$	$\log K_r$	$\log K_p$	قدرت یون
استات	Ag^+	۰٫۷۳		-۰٫۰۹	۰٫۰
$(\text{CH}_3\text{COO}^-)$	Ca^{2+}	۱٫۱۸			۰٫۰
	Cd^{2+}	۱٫۹۳	۱٫۲۲		۰٫۰
	Cu^{2+}	۲٫۲۱	۱٫۴۲		۰٫۰
	Fe^{3+}	۳٫۳۸*	۳٫۱*	۱٫۸*	۰٫۱
	Hg^{2+}	$\log K_1 K_r = ۸٫۴۵$			۰٫۰
	Mg^{2+}	۱٫۲۷			۰٫۰
	Pb^{2+}	۲٫۶۸	۱٫۴۰		۰٫۰
آمونیاک	Ag^+	۳٫۳۱	۳٫۹۱		۰٫۰
(NH_3)	Cd^{2+}	۲٫۵۵	۲٫۰۱	۱٫۳۴	۰٫۰۸۴
	Co^{2+}	۱٫۹۹*	۱٫۵۱	۰٫۹۳	۰٫۰۶۴
			$\log K_d = ۰٫۰۶$	$\log K_1 = -۰٫۷۴$	۰٫۰
	Cu^{2+}	۴٫۰۴	۳٫۴۳	۲٫۸۰	۱٫۴۸
	Hg^{2+}	۸٫۸	۸٫۶	۱٫۰	۰٫۷
	Ni^{2+}	۲٫۷۲	۲٫۱۷	۱٫۶۶	۱٫۱۲
			$\log K_d = ۰٫۰۷$	$\log K_1 = -۰٫۰۳$	۰٫۰
	Zn^{2+}	۲٫۲۱	۲٫۲۹	۲٫۳۶	۲٫۰۳
	Ag^+		$\text{Ag}^+ + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_2^-$	$\log K_1 K_r = ۷٫۵$	۰٫۰
برمید					۰٫۵
(Br^-)	Hg^{2+}	۹٫۰۰	۸٫۱	۲٫۳	۱٫۶

لیگاند	کاتیون	$\log K_1$	$\log K_r$	$\log K_f$	قدرت یونی
	Pb^{2+}	۱٫۷۷			۰٫
کلرید	Ag^+		$Ag^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons AgCl_2^-$	$\log K_1 K_r = ۵٫۲۵$	۰٫
(Cl^-)			$AgCl_2^- + Cl^- \rightleftharpoons AgCl_3^{2-}$	$\log K_r = ۰٫۳۷$	۰٫
	Cu^+		$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^-$	$\log = ۵٫۵^*$	۰٫
	Fe^{3+}	۱٫۴۸	۰٫۶۵		۰٫
	Hg^{2+}	۷٫۳۰	۶٫۷۰	۱٫۰	۰٫۶
	Pb^{2+}		$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons PbCl_3^-$	$\log K_1 K_r K_f = ۱٫۸$	۰٫
	Sn^{2+}	۱٫۵۱	۰٫۷۴	-۰٫۳	-۰٫۵
سیانید	Ag^+		$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^-$	$\log K_1 K_r = ۲٫۰۴۸$	۰٫
(CN^-)	Cd^{2+}	۶٫۰۱	۵٫۱۱	۴٫۵۳	۲٫۲۷
	Hg^{2+}	۱۷٫۰۰	۱۵٫۷۵	۳٫۵۶	۲٫۶۶
	Ni^{2+}		$\log K_1 K_r K_f K_f = ۳٫۰۲۲ Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$		۰٫
	Zn^{2+}	۱۱٫۰۷	$\log K_1 K_r =$	۴٫۹۸	۴٫۵۷
EDTA	جدول ۱۴-۱ را ببینید.				۰٫
فلوئورید	Al^{3+}	۷٫۰	۵٫۶	۴٫۱	۲٫۴
(F^-)	Fe^{3+}	۵٫۱۸	۳٫۸۹	۳٫۰۳	۰٫
هیدروکسید	Al^{3+}		$Al^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-$	$\log K_1 K_r K_f K_f = ۳۳٫۴$	۰٫
(OH^-)	Cd^{2+}	۳٫۹	۳٫۸		۰٫
	Cu^{2+}	۶٫۵			۰٫
	Fe^{2+}	۴٫۶			۰٫
	Fe^{3+}	۱۱٫۸۱	۱۱٫۵		۰٫
	Hg^{2+}	۱۰٫۶۰	۱۱٫۲		۰٫
	Ni^{2+}	۴٫۱	۴٫۹	۳	۰٫
	Pb^{2+}	۶٫۴	$Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_3^-$	$\log K_1 K_r K_f = ۱۳٫۹$	۰٫
	Zn^{2+}	۵٫۰	$\log K_1 K_r K_f K_f = ۱۵٫۵ Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$		۰٫
یدید	Cd^{2+}	۲٫۲۸	۱٫۶۴	۱٫۰	۱٫۰
(I^-)	Cu^+		$Cu^+ + 2I^- \rightleftharpoons CuI_2^-$	$\log K_1 K_r = ۸٫۹$	۰٫

لیگاند	کاتیون	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	قدرت یونی
	Hg^{2+}	۱۲٫۸۷	۱۰٫۹۵	۳٫۸	۲٫۲
	Pb^{2+}		$\text{Pb}^{2+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_3^-$	$\log K_1 K_2 K_3 = ۳٫۹$	۰٫۵
			$\text{Pb}^{2+} + 4\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_4^{2-}$	$\log K_1 K_2 K_3 K_4 = ۴٫۵$	۰٫۵
اکسالات	Al^{3+}	۵٫۹۷	۴٫۹۶	۵٫۰۴	۰٫۱
$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$	Ca^{2+}	۳٫۱۹			۰٫۵
	Cd^{2+}	۲٫۷۳	۱٫۴	۱٫۰	۰٫۱
	Fe^{3+}	۷٫۵۸	۶٫۲۳	۴٫۸	۰٫۱
	Mg^{2+}	$۳٫۴۲ (۱۸^\circ \text{C})$			
	Pb^{2+}	۴٫۲۰	۲٫۱۱		۰٫۱
سولفات	Al^{3+}	۳٫۸۹			۰٫۵
(SO_4^{2-})	Ca^{2+}	۲٫۱۳			۰٫۵
	Cu^{2+}	۲٫۳۴			۰٫۵
	Fe^{3+}	۴٫۰۴	۱٫۳۴		۰٫۵
	Mg^{2+}	۲٫۲۳			۰٫۵
تیوسیانات	Cd^{2+}	۱٫۸۹	۰٫۸۹	۰٫۱	۰٫۵
(SCN^-)	Cu^+		$\log K_1 K_2 K_3 = ۱۱٫۶۰$	$\text{Cu}^+ + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$	۰٫۵
	Fe^{3+}	۳٫۰۲	۰٫۶۲*		۰٫۵
	Hg^{2+}		$\log K_1 K_2 = ۱۷٫۲۶$		۰٫۵
	Ni^{2+}	۱٫۷۶			۰٫۵
تیوسولفات	Ag^+	۸٫۸۲*	۴٫۷	۰٫۷	۰٫۵
$(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$	Cu^{2+}		$\log K_1 K_2 = ۶٫۳$		۰٫۵
	Hg^{2+}		$\log K_1 K_2 = ۲۹٫۲۳$	۱٫۴	۰٫۵

* ۲۰°C

داده‌ها از:

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 3-6. New York: Plenum Press, 1974-1989.

پیوست ۴

برخی از پتانسیل‌های استاندارد و فرمال الکترودها

نیم واکنش	E°, V^*	V^{**} , پتانسیل فرمال
آلومینیم		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-۱٫۶۶۲	
آنتیموان		
$Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+۰٫۵۸۱	
آرسنیک		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+۰٫۵۵۹	۰٫۵۷۷ در ۱ M HCl، $HClO_4$
باریم		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-۲٫۹۰۶	
بیسموت		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+۰٫۳۲۰	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+۰٫۱۶	
برم		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+۱٫۰۶۵	۱٫۰۵ در ۴ M HCl
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+۱٫۰۸۷ ^{**}	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2(l) + 3H_2O$	+۱٫۵۲	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+۱٫۴۴	

نیم واکنش	E°, V^*	V^{**} , پتانسیل فرمال
کادمیم		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-۰٫۴۰۳	
کلسیم		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-۲٫۸۶۶	
کربن		
$C_6H_4(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4O_2$ (کاینون)	+۰٫۶۹۹	۹۶٫۰ در ۱ M HCl، $HClO_4$
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-۰٫۴۹	H_2SO_4
سرم		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		۷۰٫۱ در ۱ M $HClO_4$ ؛ ۱٫۶۱+
		در ۱ M HNO_3 ؛ ۱٫۴۴ در ۱ M H_2SO_4
کلر		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+۱٫۳۵۹	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2(g) + H_2O$	+۱٫۶۳	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2(g) + 3H_2O$	+۱٫۴۷	
کروم		
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-۰٫۴۰۸	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-۰٫۷۴۴	
$CrO_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+۱٫۳۳	
کوبالت		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-۰٫۲۷۷	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+۱٫۸۰۸	
مس		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+۰٫۳۳۷	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+۰٫۱۵۳	

نیم واکنش	E°, V^*	$V^{**}, \text{پتانسیل فرمال}$
$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	+۰٫۵۲۱	
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}(s)$	+۰٫۸۶	
$\text{CuI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s) + \text{I}^-$	-۰٫۱۸۵	
فلوئور		
$\text{F}_2(g) + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{HF}(aq)$	+۳٫۰۶	
هیدروژن		
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$	۰٫۰۰۰	-۰٫۰۰۵ در ۱ M HCl، HClO_4
ید		
$\text{I}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+۰٫۵۳۵۵	
$\text{I}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+۰٫۰۶۱۵***	
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+۰٫۵۳۶	
$\text{ICl}_2^- + e^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2(s) + 2\text{Cl}^-$	+۱٫۰۵۶	
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2(s) + 3\text{H}_2\text{O}$	+۱٫۱۹۶	
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2\text{I}_2(aq) + 3\text{H}_2\text{O}$	+۱٫۱۷۸***	
$\text{IO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{ICl}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+۱٫۲۴	
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+۱٫۶۰۱	
آهن		
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-۰٫۴۴۰	
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+۰٫۷۷۱	۰٫۷۰۰ در ۱ M HCl؛ ۰٫۷۳۲ در
		۱ M HClO_4 ؛ ۰٫۶۸ در ۱ M H_2SO_4
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+۰٫۳۶	۰٫۷۱ در ۱ M HCl؛ ۰٫۷۲ در ۱ M H_2SO_4 ، HClO_4
سرب		
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s)$	-۰٫۱۲۶	-۰٫۱۴ در ۱ M HClO_4 ؛ -۰٫۲۹ در ۱ M H_2SO_4

نیم واکنش	E°, V^*	V^{**} , پتانسیل فرمال
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+۱٫۴۵۵	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-۰٫۳۵۰	
لیتیم		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-۳٫۰۴۵	
منیزیم		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-۲٫۳۶۳	
منگنز		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-۱٫۱۸۰	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		۱٫۵۱ در ۷٫۵ M H_2SO_4
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+۱٫۲۳	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+۱٫۵۱	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+۱٫۶۹۵	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+۰٫۵۶۴	
جیوه		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+۰٫۷۸۸	۰٫۲۷۴ در ۱ M HCl ؛ ۰٫۷۷۶ در ۱ M $HClO_4$ ؛ ۰٫۶۷۴ در ۱ M H_2SO_4
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+۰٫۹۲۰	۰٫۹۰۷ در ۱ M $HClO_4$
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+۰٫۸۵۴	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+۰٫۲۶۸	۰٫۲۴۴ در sat'd KCl ؛ ۰٫۲۸۲ در ۱ M KCl ؛ ۰٫۳۳۴ در ۱ M KCl
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+۰٫۶۱۵	
نیکل		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-۰٫۲۵۰	
نیتروژن		

نیم واکنش	E°, V^*	V^{**} , پتانسیل فرمال
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	-۰٫۲۳	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+۱٫۰۰	
$NO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+۰٫۹۴	۰٫۹۲ در ۱ M HNO_3
اکسیژن		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+۱٫۷۷۶	
$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$	+۰٫۸۸	
$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+۱٫۲۲۹	
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	+۰٫۶۸۲	
$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$	+۲٫۰۷	
پالادیم		
$Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$	+۰٫۹۸۷	
پلاتین		
$PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$	+۰٫۷۳	
$PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	+۰٫۶۸	
پتاسیم		
$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-۲٫۹۲۵	
سلنیم		
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$	+۰٫۷۴۰	
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$	+۱٫۱۵	
نقره		
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+۰٫۷۹۹	۰٫۲۲۸ در ۱ M HCl ؛ ۰٫۷۹۲ در
		۱ M $HClO_4$ ؛ ۰٫۷۷ در ۱ M H_2SO_4
$AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$	+۰٫۰۷۳	
$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$	+۰٫۲۲۲	۰٫۲۲۸ در ۱ M KCl
$Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$	-۰٫۳۱	

نیم واکنش	E°, V^*	$V^{**},$ پتانسیل فرمال
$VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	+۰٫۳۵۹	
$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$	+۰٫۱۰۰	HClO ₄ ، ۱ M HCl در ۱٫۰۲
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-۰٫۷۶۳	روی

* G. Milazzo, S. Caroli, and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials*. London: Wiley, 1978.

** E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*. New York: Freeman, 1972.

*** این پتانسیلها فرضی اند، زیرا مربوط به محلولهایی اند که ۱٫۰۰ M نسبت به Br₂ یا I₂ هستند. انحلالپذیری این دو جسم در ۲۵°C به ترتیب ۰٫۱۸ M و ۰٫۰۲۰ M است. در محلولهای سیرشده حاوی اضافی Br₂(l)، یا I₂(s)، پتانسیلهای استاندارد برای نیم واکنش $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ یا $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ باید به کار برده شود. در مقابل، در غلظتهای Br₂ و I₂ کمتر از سیرشدگی، این پتانسیلهای الکترودی فرضی باید به کار گرفته شوند.

پیوست ۵

استفاده از اعداد نمایی و لگاریتم

دانشمندان اغلب لازم (یا مناسب) می‌دانند نمادنمایی را برای بیان داده‌های عددی به کار برند.

نمادنمایی

نما برای تشریح فرایند با ضرب یا تقسیم مکرر به کار می‌رود مثلاً، 3^5 یعنی،

$$3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 3^5 = 243$$

توان ۵ نمایی عدد (یا پایه) ۳ است؛ لذا، ۳ به توان پنج برابر ۲۴۳ است.

نمای منفی نشانگر تقسیم مکرر است. مثلاً، 3^{-5} یعنی،

$$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times = 3^{-5} = 0.000412$$

توجه کنید که تغییر علامت نما، عکس عدد را به دست می‌دهد. یعنی

$$3^{-5} = \frac{1}{3^5} = \frac{1}{243} = 0.000412$$

شایان توجه است که هر عددی به توان یک، خود عدد است و هر عددی به توان صفر مقداری برابر ۱ دارد. مثلاً،

$$4^1 = 4$$

$$4^0 = 1$$

$$67^0 = 1$$

نمادهای کسری

نمای کسری نشانگر فرایند استخراج ریشه یک عدد است. ریشه پنجم ۲۴۳ برابر ۳ است؛ این فرایند به صورت نمایی چنین بیان می‌شود

$$(243)^{1/5} = 3$$

مثالهای دیگر عبارت‌اند از

$$25^{1/2} = 5$$

$$25^{-1/2} = \frac{1}{25^{1/2}} = \frac{1}{5}$$

ترکیب اعدادنمایی در ضرب و تقسیم

ضرب و تقسیم اعدادنمایی که پایه یکسانی دارند با جمع و تفریق کردن نماها انجام می‌شود. مثلاً

$$3^3 \times 3^2 = (3 \times 3 \times 3) (3 \times 3) = 3^{(3+2)} = 3^5 = 243$$

$$3^4 \times 3^{-2} \times 3^0 = (3 \times 3 \times 3 \times 3) \left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}\right) \times 1 = 3^{(4-2+0)} = 3^2 = 9$$

$$\frac{5^4}{5^2} = \frac{5 \times 5 \times 5 \times 5}{5 \times 5} = 5^{(4-2)} = 5^2 = 25$$

$$\frac{2^3}{2^{-1}} = \frac{2 \times 2 \times 2}{1/2} = 2^4 = 16$$

توجه کنید که در معادله آخری نما با رابطه زیر داده می‌شود

$$3 - (-1) = 3 + 1 = 4$$

استخراج ریشه یک عددنمایی

برای به دست آوردن ریشه یک عددنمایی، نما را بر ریشه مورد نظر تقسیم می‌کنند. لذا،

$$(5^4)^{1/2} = (5 \times 5 \times 5 \times 5)^{1/2} = 5^{(4/2)} = 5^2 = 25$$

$$(10^{-8})^{1/4} = 10^{(-8/4)} = 10^{-2}$$

$$(10^9)^{1/2} = 10^{(9/2)} = 10^{4.5}$$

استفاده از نماها در نمادگذاری علمی

دانشمندان و مهندسين اغلب بايد اعداد خیلی بزرگ يا خیلی کوچکی را که برای آنها معمولاً نمادگذاری اعشاری مشکل يا غیرممکن است به کار ببرند. مثلاً، بیان عدد آوگادرو در نماد اعشاری به ۲۱ صفر بعد از عدد ۶۰۲ نیاز دارد. در نمادگذاری علمی عدد به صورت ضرب دو عدد، یکی برحسب نماد اعشاری و دیگری به صورت توانی از ۱۰ نوشته می شود. عدد آوگادرو به صورت 6.02×10^{23} نوشته می شود. مثالهای دیگر عبارت اند از

$$4.32 \times 10^3 = 4.32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4.32 \times 10^{-3} = 4.32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0.00432$$

$$0.002002 = 2.002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2.002 \times 10^{-3}$$

$$375 = 3.75 \times 10 \times 10 = 3.75 \times 10^2$$

توجه کنید که نماد علمی برای یک عدد را می توان به هر یک از چند شکل هم ارز بیان کرد. لذا

$$4.32 \times 10^3 = 43.2 \times 10^2 = 432 \times 10^1 = 0.432 \times 10^4 = 0.0432 \times 10^5$$

عدد در نما برابر تعداد موضعی است که ممیز باید جابه جا شود تا در عددی از نماد علمی به نماد اعشاری خالص تبدیل شود. جابه جا کردن ممیز به طرف راست اگر نما مثبت و به طرف چپ اگر منفی باشد. فرایند را هنگامی که اعداد اعشاری به نماد علمی تبدیل می شوند برعکس کنید.

عملهای حسابی با نمادگذاری علمی

استفاده از نمادگذاری علمی برای جلوگیری از خطاهای اعشاری در محاسبات حسابی مفید است. چند مثال در زیر می آید.

ضرب

در اینجا، قسمتهای اعشاری اعداد ضرب و نماها جمع می شوند؛ لذا

$$420,000 \times 0.0300 = (4.20 \times 10^5) (3.00 \times 10^{-2})$$

$$= 1260 \times 10^3 = 1.26 \times 10^4$$

$$0.0060 \times 0.000020 = 6.0 \times 10^{-3} \times 2.0 \times 10^{-5}$$

$$= 12 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-7}$$

تقسیم

در اینجا، قسمت‌های اعشاری اعداد را تقسیم کنید؛ نمای در مخرج را از نمای در صورت تفریق کنید. مثلاً

$$\frac{0.015}{5000} = \frac{15 \times 10^{-3}}{5 \times 10^3} = 3.0 \times 10^{-6}$$

جمع و تفریق

برای جمع یا تفریق کردن در نمادگذاری علمی، تمام اعداد را برحسب توان مشترک 10 بیان کنید. سپس قسمت‌های اعشاری را برحسب مورد جمع یا تفریق کنید. لذا

$$\begin{aligned} 2.00 \times 10^{-11} + 4.00 \times 10^{-12} - 3.00 \times 10^{-10} \\ = 2.00 \times 10^{-11} + 0.400 \times 10^{-11} - 30.0 \times 10^{-11} \\ = -27.6 \times 10^{-11} = -2.76 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

به توان رساندن عددی که برحسب نما نوشته شده است

در اینجا، هر قسمت عدد را به طور جداگانه به توان برسانید. مثلاً،

$$\begin{aligned} (2 \times 10^{-3})^4 &= (2.0)^4 \times (10^{-3})^4 = 16 \times 10^{-(3 \times 4)} \\ &= 16 \times 10^{-12} = 1.6 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

استخراج ریشه عددی که برحسب نماد نمایی نوشته شده است

در اینجا، عدد را طوری بنویسید که نماد 10 بر ریشه تقسیم پذیر باشد. لذا،

$$\begin{aligned} (4.0 \times 10^{-5})^{1/3} &= \sqrt[3]{4.0 \times 10^{-6}} = \sqrt[3]{4.0} \times \sqrt[3]{10^{-6}} = \\ &= 3.4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

لگاریتم

در این بحث فرض می‌کنیم که مثلاً یک ماشین حساب الکترونیکی برای به دست آوردن لگاریتم و آنتی لگاریتم در اختیار دارید. مع ذلک، بهتر این است که ابتدا شما لگاریتم و همچنین برخی از خواص آن را بدانید. بحثی که در زیر می‌آید این اطلاعات را در اختیار می‌گذارد.

لگاریتم (یا \log) یک عدد، توانی است که عدد پایه‌ای (اغلب 10) باید به این توان رسانده شود تا عدد مورد نظر را به دست دهد. لذا، لگاریتم پایه ده، نمادی از پایه 10 است. با توجه به بحث در بندهای قبلی در ارتباط با اعداد نمایی، می‌توان نتیجه گیرهای زیر را نسبت به لگاریتم را انجام داد:

۱- لگاریتم حاصلضرب، برابر مجموع لگاریتم اعداد منفرد در حاصلضرب است.

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

۲- لگاریتم خارج قسمت، تفاوت بین لگاریتم اعداد منفرد است.

$$\log (100 / 1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

۳- لگاریتم یک عدد به توانی، برابر لگاریتم آن عدد ضربدر آن توان است.

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6 \quad (-) -$$

$$\log (0.01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

۴- لگاریتم ریشه یک عدد برابر لگاریتم آن عدد تقسیم بر ریشه است.

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \times \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

دو مثال زیر نشان می دهند که لگاریتم یک عدد برابر مجموع دو قسمت است، یک مشخصه که در طرف چپ ممیز و یک جزء اعشاری که در طرف راست ممیز قرار دارند. مشخصه، لگاریتم ۱۰ به توانی است و برای نشان دادن مکان ممیز در عدد اصلی هنگامی که آن عدد برحسب نماد اعشاری بیان شود، به کار می رود. جزء اعشاری، لگاریتم عددی در گستره بین ۰.۰ و ۰.۹۹۹ است.

$$\log 40 \times 10^{20} = \log 40 \times 10^{21} = \log 40 + \log 10^{21}$$

$$= 0.60 + 21 = 21.60$$

$$\log 20 \times 10^{-6} = \log 20 + \log 10^{-6} = 0.30 + (-6) = -5.70$$

پیوست ۶

روش کمترین توانهای دوم برای استخراج منحنیهای درجه بندی

هنگامی که روش کمترین توانهای دوم برای تولید یک منحنی درجه بندی خطی به کار گرفته می شود، دو فرض مورد نیاز است. فرض اول این است که در حقیقت یک رابطه خطی بین متغیر اندازه گیری شده (y) و غلظت آنالیت (x) وجود دارد. این رابطه به طریق ریاضی به صورت زیر بیان می شود

$$y = mx + b$$

که b عرض از مبدأ (y مقدار y موقعی که x صفر است) و m شیب خط است (شکل ۵-۵ را ببینید). همچنین فرض می کنیم که هر انحرافی از نقاط منفرد از خط مستقیم، از خطای در اندازه گیری ناشی می شود. یعنی، باید فرض کنیم که هیچ گونه خطایی در مقادیر x نقاط وجود ندارد. مثلاً، برای یک منحنی درجه بندی، فرض می کنیم که غلظت های واقعی استاندارد ها بر مبنای روشی که تهیه شده اند، معلوم اند. هر دوی این فرض ها، برای اکثر روش های تجزیه ای مناسب است.

همان طور که در شکل ۵-۴ نشان داده شده است، انحراف عمودی هر نقطه از خط مستقیم، باقیمانده نامیده می شود. خط حاصل از روش کمترین توانهای دوم، خطی است که مجموع توانهای دوم باقیمانده تمام نقاط را به حداقل می رساند. این روش علاوه بر اینکه بهترین تطابق را بین نقاط تجربی و خط مستقیم فراهم می کند، انحرافات استاندارد برای m و b را در اختیار می گذارد [۱].

به منظور سادگی، سه کمیت S_{xx} ، S_{yy} و S_{xy} را به صورت زیر تعریف می کنیم:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (\text{الف ۱-۶})$$

$$S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^2 = \Sigma y_i^2 - \frac{(\Sigma y_i)^2}{N} \quad (\text{الف ۲-۶})$$

$$S_{xy} = \Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \Sigma y_i}{N} \quad (\text{الف ۳-۶})$$

که x_i و y_i زوجهای منفرد داده‌ها برای x و y ، N تعداد زوج داده‌های به کار رفته در تهیه منحنی درجه‌بندی، و \bar{x} و \bar{y} مقادیر میانگین برای متغیرهاست، یعنی،

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{N} \quad \text{و} \quad \bar{y} = \frac{\Sigma y_i}{N}$$

توجه داشته باشید که S_{xx} و S_{yy} مجموع توانهای دوم انحرافات از میانگین برای مقادیر منفرد x و y هستند. هنگامی که یک ماشین حساب دستی مورد استفاده قرار گیرد، به کاربرد روابط هم‌ارز نشان داده شده در سمت راست معادلات الف ۱-۶ تا الف ۳-۶ آسانترند. شش کمیت مفید را می‌توان از S_{xx} ، S_{yy} ، S_{xy} ، \bar{x} و \bar{y} استخراج کرد.

۱- شیب خط m :

$$m = S_{xy}/S_{xx} \quad (\text{الف ۴-۶})$$

۲- عرض از مبدأ b :

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad (\text{الف ۵-۶})$$

۳- انحراف استاندارد حول رگرسیون S_r :

$$S_r = \sqrt{\frac{S_{yy}/m^2 S_{xx}}{N - 2}} \quad (\text{الف ۶-۶})$$

۴- انحراف استاندارد شیب S_m :

$$S_m = \sqrt{S_r^2/S_{xx}} \quad (\text{الف ۷-۶})$$

۵- انحراف استاندارد عرض از مبدأ S_b :

$$S_b = S_r \sqrt{\frac{\Sigma x_i^2}{N \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}} = S_r \sqrt{\frac{1}{N - (\Sigma x_i)^2 / \Sigma x_i^2}} \quad (\text{الف ۸-۶})$$

۶- انحراف استاندارد برای نتایج به دست آمده از منحنی درجه‌بندی S_c :

$$s_e = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_e - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \quad (\text{الف ۹-۶})$$

معادله الف ۹-۶ روشی را برای محاسبه انحراف استاندارد میانگین \bar{y}_e مجموعه‌ای از M تجزیه تکراری مجهولها، هنگامی که یک منحنی درجه‌بندی شامل N نقطه به کار گرفته می‌شود، در اختیار قرار می‌دهد؛ به خاطر آورید که \bar{y}_e مقدار میانگین y برای N داده درجه‌بندی است. انحراف استاندارد حول رگرسیون s_r (معادله الف ۶-۶) انحراف استاندارد Y است، هنگامی که انحرافها نه از میانگین Y (به طوری که معمول است)، بلکه از خط مستقیم به دست آمده، اندازه‌گیری شوند:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y - (b + mx_i)]^2}{N - 2}} \quad (\text{الف ۱۰-۶})$$

در این معادله، تعداد درجات آزادی $N - 2$ است، زیرا یک درجه در محاسبه m و یکی در تعیین b تلف می‌شود.

مثال الف ۱-۶

تجزیه کمترین توانهای دوم را بر روی داده‌های تجربی داده شده در دو ستون اول جدول الف ۱-۶ و رسم‌شده در شکل ۴-۵ انجام دهید.

ستونهای ۳، ۴ و ۵ جدول شامل مقادیر محاسبه‌شده برای y_i^2 ، x_i^2 ، $x_i y_i$ هستند و مجموع آنها به صورت آخرین قلم در هر ستون ظاهر می‌شود. توجه کنید که تعداد ارقام واردشده در مقادیر محاسبه‌شده باید ماکسیم مجاز توسط ماشین حساب یا رایانه باشد، یعنی گرد کردن نباید تا هنگامی که محاسبه کامل می‌شود، انجام گیرد.

حال با جایگزینی در معادله‌های الف ۱-۶، الف ۲-۶ و الف ۳-۶ خواهیم داشت

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / N = ۶۹۰۲۰۱ - (۵۳۶۵)^2 / ۵ = ۱۱۴۵۳۶$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2 / N = ۳۶۳۷۷۵ - (۱۲۵۱۱)^2 / ۵ = ۵۰۷۷۴۸$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i / N = ۱۵۸۱۹۹۲ - ۵۳۶۵ \times ۱۲۵۱۱ / ۵ = ۲۳۹۶۶۹$$

با جایگزینی این کمیتها در معادله‌های الف ۴-۶ و الف ۵-۶ خواهیم داشت

$$m = ۲۳۹۶۶۹ / ۱۱۴۵۳۶ = ۲۰۹۲۵ = ۲۰۹$$

جدول الف ۶-۱ داده‌های درجه‌بندی یک روش کروماتوگرافی برای تعیین ایزواکتان در یک مخلوط هیدروکربنی

درصد مولی ایزواکتان، سطح پیک،				
x_i	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
۰٫۳۵۲	۱٫۰۹	۰٫۱۲۳۹۰	۱٫۱۸۸۱	۰٫۳۸۳۶۸
۰٫۸۰۳	۱٫۷۸	۰٫۶۴۴۸۱	۳٫۱۶۸۴	۱٫۴۲۹۳۴
۱٫۰۸	۲٫۶۰	۱٫۱۶۶۴۰	۶٫۷۶۰۰	۲٫۸۰۸۰۰
۱٫۳۸	۳٫۰۳	۱٫۹۰۴۴۰	۹٫۱۸۰۹	۴٫۱۸۱۴۰
۱٫۷۵	۴٫۰۱	۳٫۰۶۲۵۰	۱۶٫۰۸۰۱	۷٫۰۱۷۵۰
۵٫۳۶۵	۱۲٫۵۱	۲۸٫۹۰۲۰۱	۳۶٫۳۷۷۵	۱۵۸٫۱۹۹۲

$$b = \frac{۱۲٫۵۱}{۵} - ۲٫۰۹۲۵ \times \frac{۵٫۳۶۵}{۵} = ۰٫۲۵۶۷ = ۰٫۲۶$$

بنابراین، معادله برای خط کمترین توانهای دوم چنین است

$$y = ۲٫۰۹x + ۰٫۲۶ \quad (\text{الف ۶-۱})$$

با جایگزینی در معادله الف ۶-۶، انحراف استاندارد حول رگرسیون به دست می‌آید

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{۵٫۰۷۷۴۸ - (۲٫۰۹۲۵)^2 \times ۱٫۱۴۵۳۶}{۵ - 2}} \\ = ۰٫۱۴۴ = ۰٫۱۴$$

و جایگزینی در معادله الف ۶-۷ انحراف استاندارد شیب را به دست می‌دهد:

$$s_m = \sqrt{s_r^2 / s_{xx}} = \sqrt{(۰٫۱۴۴^2) / ۱٫۱۴۵۳۶} = ۰٫۱۳$$

سرانجام، انحراف استاندارد عرض از مبدأ را با استفاده از معادله الف ۶-۸ پیدا می‌کنیم.

$$s_b = ۰٫۱۴۴ \sqrt{\frac{1}{۵ - (۵٫۳۶۵)^2 / ۲۸٫۹۰۲۰۱}} = ۰٫۱۶$$

مثال الف ۲-۶

منحنی درجه‌بندی به دست آمده در مثال الف ۱-۶، برای تعیین ایزواکتان به وسیله کروماتوگرافی در یک مخلوط هیدروکربنی به کار گرفته شد. مساحت پیک ۲۶۵ به دست آمد. درصد مولی ایزواکتان و انحراف استاندارد برای نتایج را، در صورتی که مساحت (الف) نتیجه یک اندازه‌گیری، و (ب) میانگین چهار اندازه‌گیری باشد، محاسبه کنید.

در هر حالت، جایگزینی در معادله الف ۱-۶ و نوآوری خواهیم داشت

$$x = \frac{y - 0.26}{2.09} = \frac{2.65 - 0.26}{2.09} = 1.14 \text{ mol } \%$$

(الف) با جایگزینی در معادله الف ۹-۶، خواهیم داشت

$$s_c = \frac{0.14}{2.09} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 1.25/5)^2}{(2.09)^2 \times 1.145}} = 0.07 \text{ mol } \%$$

(ب) برای میانگین چهار اندازه‌گیری

$$s_c = \frac{0.14}{2.09} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2.65 - 1.25/5)^2}{(2.09)^2 \times 1.145}} = 0.04 \text{ mol } \%$$

مرجع

1. R. L. Anderson, *Practical Statistics for Analytical Chemists*, pp. 89-121. New York: Van Nostrand- Reinhold, 1987.

پیوست ۷

محاسبات حجم سنجی با استفاده از نرمالیت و وزن هم ارز

نرمالیت یک محلول، تعداد هم ارزهای ماده حل شده موجود در ۱ L محلول یا تعداد میلی هم ارزها در ۱ mL را بیان می کند. هم ارز و میلی هم ارز، مشابه مول و میلی مول، واحدهایی برای توصیف مقدار یک گونه شیمیایی اند. به هر حال، نرمالیت به نحوی تعریف می شود که در نقطه هم ارزی هر تیتراسیون می توان گفت

(الف ۷-۱)

تعداد میلی هم ارزهای واکنشگر استاندارد اضافه شده = تعداد میلی هم ارزهای آنالیت موجود

یا

(الف ۷-۲) تعداد هم ارزهای واکنشگر استاندارد اضافه شده = تعداد هم ارزهای آنالیت موجود

در نتیجه، نسبتهای استوکیومتری مانند آنچه که در بخش ۹-ج-۳ شرح دادیم، نباید هر زمان که یک محاسبه حجم سنجی را انجام می دهیم به دست آورد. در عوض، استوکیومتری را به طریقی که وزن هم ارز یا میلی هم ارزی تعریف می شود، در نظر می گیریم.

تعریف هم ارز و میلی هم ارز

برخلاف مول، مقدار ماده موجود در یک هم ارز می تواند از واکنشی به واکنش دیگر، تغییر کند. در نتیجه، وزن یک هم ارز از یک ترکیب را هرگز نمی توان بدون مراجعه به واکنش شیمیایی که ترکیب مستقیماً یا به طور غیرمستقیم در آن یک شرکت کننده است، محاسبه کرد. به طور مشابه، نرمالیت یک محلول را هرگز نمی توان بدون اطلاع از چگونگی استفاده از محلول، مشخص کرد.

وزن هم‌ارز در واکنش خنثی‌شدن

وزن هم‌ارز از ماده‌ای که در یک واکنش خنثی‌شدن شرکت می‌کند، برابر مقداری از ماده (مولکول، یون یا زوج یون مانند NaOH) است که در آن واکنش با ۱ مول هیدروژن واکنش می‌دهد یا آن را تولید می‌کند.* یک میلی هم‌ارز به‌سادگی ۱/۱۰۰۰ یک هم‌ارز است.

رابطه بین وزن هم‌ارز (eqw) و جرم مولی (M) برای اسیدها یا بازهای قوی و برای اسیدها یا بازهای دیگری که حاوی یک یون هیدروژن یا هیدروکسید واکنش‌پذیر منفردند، سراسر است. مثلاً، وزن هم‌ارز پتاسیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و استیک اسید معادل جرم مولی آنهاست، زیرا هر یک از آنها تنها یک یون هیدروژن یا یون هیدروکسید واکنش‌پذیر منفرد دارد. باریم هیدروکسید که دو یون هیدروکسید یکسان دارد، در هر واکنش باز / اسید با دو یون هیدروژن واکنش می‌دهد و وزن هم‌ارز آن نصف جرم مولی آن است:

$$\text{eqw Ba(OH)}_2 = \frac{M_{\text{Ba(OH)}_2}}{2}$$

وضعیت برای اسیدها یا بازهایی که دو یا تعداد بیشتری یونهای هیدروژن یا هیدروکسید واکنش‌پذیر با تمایلات متفاوتی برای تفکیک دارند، پیچیده‌تر می‌شود. مثلاً، با شناساگرهای معین، فقط اولین پروتون از سه پروتون فسفریک اسید تیترو می‌شود:



با برخی شناساگرهای دیگر، تغییر رنگ تنها پس از اینکه دو یون هیدروژن واکنش دهند، تحقق می‌یابد:



برای تیتراسیون شامل واکنش اول، وزن هم‌ارز فسفریک اسید معادل جرم مولی است؛ برای دومی، وزن هم‌ارز نصف جرم مولی است. (از آنجا که تیترو کردن سومین پروتون عملی نیست، معمولاً با وزن هم‌ارزی که یک سوم جرم مولی H_3PO_4 است، برخورد نمی‌کنیم.) در صورتی که ندانیم کدام یک از این واکنشها درگیر است تعریف خالی از ابهامی از وزن هم‌ارزی برای فسفریک اسید نمی‌توان ارائه کرد.

* تعریف دیگری که توسط انجمن بین‌المللی شیمی محض و کاربردی پیشنهاد شده است به شرح زیر است: یک هم‌ارز «مقداری از ماده است که در یک واکنش معین، مقداری از هیدروژن را که با ۳g از ۱۲-کربن در متان $^{12}\text{CH}_4$ ترکیب می‌شود، آزاد می‌کند یا جایگزین آن می‌شود» [مرجع ۱ را ببینید]. این تعریف برای اسیدها به کار می‌رود. برای انواع دیگر واکنشها و واکنشگرها، مقدار هیدروژن عبارت از مقداری است که می‌تواند توسط مقدار هم‌ارز از یونهای هیدروکسید، الکترونها یا کاتیونها جایگزین شود. واکنشی که تعریف برای آن به کار برده می‌شود باید مشخص باشد.

وزن هم‌ارز در واکنشهای اکسایش - کاهش

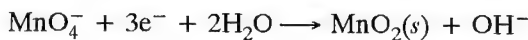
وزن هم‌ارز یک ماده شرکت‌کننده در یک واکنش اکسایش - کاهش عبارت است از مقداری از آن که به طور مستقیم یا غیرمستقیم ۱ مول الکترون را مصرف یا تولید کند. مقدار عددی وزن هم‌ارز به سهولت از تقسیم جرم مولی ماده مورد نظر به تغییر عدد اکسایش آن ماده در واکنش تعیین می‌شود. مثلاً، اکسایش یون اکسالات با یون پرمنگنات را در نظر بگیرید:



در این واکنش، تغییر عدد اکسایش منگنز ۵ است زیرا عنصر از حالت +۷ به +۲ می‌رود؛ بنابراین وزن هم‌ارز MnO_4^- و Mn^{2+} یک پنجم جرم مولی آنهاست. هر اتم کربن در یون اکسالات از حالت +۳ به +۴ اکسید می‌شود که به تولید دو الکترون توسط آن گونه منجر می‌گردد. بنابراین، وزن هم‌ارز سدیم اکسالات نصف جرم مولی آن است. همچنین امکان تعیین وزن هم‌ارز برای کربن دی‌اکسید تولید شده توسط واکنش وجود دارد. از آنجا که این مولکول تنها یک اتم کربن منفرد دارد و نظر به اینکه کربن متحمل تغییر عدد اکسایش ۱ می‌شود، جرم مولی و وزن هم‌ارز این دو برابر است.

شایان توجه است که در ارزیابی وزن هم‌ارز یک ماده، فقط تغییر عدد اکسایش آن طی تیتراسیون در نظر گرفته می‌شود. مثلاً، فرض کنید در نظر است منگنز موجود در یک نمونه حاوی Mn_2O_3 با تیتراسیون براساس واکنش داده شده در معادله الف ۳-۷ تعیین شود. این حقیقت که عدد اکسایش هر اتم منگنز در Mn_2O_3 برابر +۳ است، نقشی در تعیین وزن هم‌ارز ندارد. یعنی، باید فرض کنیم تمام منگنز قبل از اینکه تیتراسیون شروع شود، با عملکرد مناسب به حالت +۷ اکسید می‌گردد. سپس هر اتم منگنز Mn_2O_3 در مرحله تیتراسیون از حالت +۷ به +۲ کاهش می‌یابد. بنابراین، وزن هم‌ارز حاصل از تقسیم جرم مولی Mn_2O_3 بر $10 = 5 \times 2$ به دست می‌آید.

همانند واکنشهای خنثی شدن، وزن هم‌ارز برای یک عامل اکسنده یا کاهنده مشخص، ثابت نیست. مثلاً، پتاسیم پرمنگنات تحت برخی شرایط واکنش می‌دهد تا MnO_2 را تولید کند:



تغییر در حالت اکسایش منگنز در این واکنش از +۷ به +۴ است و وزن هم‌ارز پتاسیم پرمنگنات اکنون برابر با جرم مولی آن تقسیم بر ۳ است (به جای ۵ در مثال قبلی).

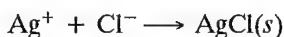
وزن هم‌ارز در واکنشهای رسوبی و تشکیل کمپلکس

وزن هم‌ارز شرکت‌کننده در یک واکنش رسوبی یا تشکیل کمپلکس وزنی از آن است که در

صورت یک والانسی بودن کاتیون، با یک مول، در صورت دو والانسی بودن، با نصف مول و در صورت سه والانسی بودن، با یک سوم مول و الی آخر از کاتیون واکنش کننده، واکنش دهد یا آن را تولید کند. شایان توجه است که کاتیون اشاره شده در این تعریف همیشه کاتیونی است که مستقیماً در واکنش تجزیه‌ای درگیر است و نه لزوماً کاتیون موجود در ترکیبی که وزن هم‌ارز آن تعریف می‌شود.

مثال الف ۷-۱

وزن هم‌ارز برای AlCl_3 و BiOCl را، در صورتی که دو ترکیب توسط تیتراسیون رسوبی با AgNO_3 اندازه‌گیری شوند، تعریف کنید:



در این مورد، وزن هم‌ارز براساس تعداد مول یونهای نقره درگیر در تیتراسیون هر ترکیب قرار دارد. از آنجا که ۱ مول Ag^+ با ۱ مول Cl^- حاصل از یک سوم مول AgCl_3 واکنش می‌دهد، می‌توان نوشت:

$$\text{eqw AlCl}_3 = \frac{M_{\text{AlCl}_3}}{3}$$

از آنجا که هر مول BiOCl فقط با ۱ مول یون Ag^+ واکنش می‌دهد،

$$\text{eqw BiOCl} = \frac{M_{\text{BiOCl}}}{1}$$

توجه کنید، این حقیقت که Bi^{3+} (یا Al^{3+}) سه والانسی است، هیچ تأثیری ندارد، زیرا تعریف براساس کاتیون درگیر در تیتراسیون: Ag^+ استوار است.

به خاطر داشته باشید که M نماد برای جرم مولی است بخش ۲ الف-۲.

تعریف نرمالیت

نرمالیت N یک محلول تعداد میلی هم‌ارزهای ماده حل‌شده موجود در ۱ mL محلول یا تعداد هم‌ارزهای موجود در ۱ L محلول را بیان می‌کند. بنابراین، محلول ۲۰ N هیدروکلریک اسید محتوی ۲۰ meq از HCl در هر میلی لیتر از محلول یا ۲۰ eq در هر لیتر است. غلظت نرمال یک محلول با معادله‌هایی مشابه معادله ۱-۲ تعریف می‌شود. بنابراین، برای

محلولی از گونه A، نرمالیتة $c_{N(A)}$ با معادله‌های زیر داده می‌شود.

$$c_{N(A)} = \frac{\text{تعداد A meq}}{\text{تعداد محلول mL}} \quad (\text{الف ۷-۴})$$

$$c_{N(A)} = \frac{\text{تعداد A eq}}{\text{تعداد محلول L}} \quad (\text{الف ۷-۵})$$

بعضی رابطه‌های جبری مفید

دو زوج معادله جبری، مشابه معادله‌های ۱-۹ و ۲-۹ و همچنین ۳-۹ و ۴-۹، هنگام استفاده از غلظت‌های نرمال به کار برده می‌شود:

$$\text{مقدار A} = \text{تعداد A meq} = \frac{\text{جرم A (گرم)}}{\text{meq w A (g/meq)}} \quad (\text{الف ۷-۶})$$

$$\text{مقدار A} = \text{تعداد A eq} = \frac{\text{جرم A (گرم)}}{\text{eq w A (g/eq)}} \quad (\text{الف ۷-۷})$$

$$\text{مقدار A} = \text{تعداد A meq} = V(\text{mL}) \times c_{N(A)} (\text{meq/mL}) \quad (\text{الف ۷-۸})$$

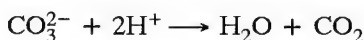
$$\text{مقدار A} = \text{تعداد A eq} = V(\text{L}) \times c_{N(A)} (\text{eq/L}) \quad (\text{الف ۷-۹})$$

محاسبه نرمالیتة محلولهای استاندارد

مثال الف ۷-۲ نشان می‌دهد که چگونه نرمالیتة یک محلول استاندارد از داده‌های تهیه‌ای محاسبه می‌شود. به شباهت بین این مثال و مثال ۱-۹ توجه کنید.

مثال الف ۷-۲

تهیه ۵۰۰۰ L از Na_2CO_3 N ۰۰۰۱ را از جامد استاندارد اولیه، با فرض اینکه در نظر است محلول برای تیتراسیونهای زیر به کار رود، شرح دهید



به کارگیری معادله الف ۷-۹ می‌دهد

$$\text{مقدار Na}_2\text{CO}_3 = V(\text{L}) \times c_{N(\text{Na}_2\text{CO}_3)} (\text{eq/L})$$

$$= ۵۰۰۰ \text{ L} \times ۰.۰۱۰۰۰ \text{ eq/L} = ۰.۵۰۰۰ \text{ eq Na}_2\text{CO}_3$$

با نوآرایی معادله الف ۷-۷ خواهیم داشت

$$\text{جرم Na}_2\text{CO}_3 = \text{تعداد eq Na}_2\text{CO}_3 \times \text{eqw Na}_2\text{CO}_3$$

ولی ۲ eq از Na_2CO_3 در هر مول از ترکیب وجود دارد، بنابراین،

$$\text{جرم Na}_2\text{CO}_3 = ۰.۵۰۰۰ \text{ eq Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{۱۰۵.۹۹ \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{۲ \text{ eq Na}_2\text{CO}_3} = ۲۶.۵۰ \text{ g}$$

بنابراین، ۲۶.۵۰ g جامد را در آب حل و تا حجم ۵۰۰۰ L رقیق کنید.

شایان توجه است که چنانچه یون کربنات با دو پروتون واکنش دهد، وزن سدیم کربنات لازم برای تهیه یک محلول ۱۰ N را دقیقاً نصف مقدار لازم برای تهیه محلول ۱۰ M است.

دستکاری داده‌های تیتراسیون با نرمالیت‌ها

محاسبه نرمالیت از داده‌های تیتراسیون

چگونگی محاسبه نرمالیت از داده‌های استاندارد کردن در مثالهای الف ۷-۳ و الف ۷-۴ داده شده است. توجه کنید که این مثالها مشابه مثالهای ۹-۵ و ۹-۶ هستند.

مثال الف ۷-۳

دقیقاً ۵۰.۰۰ mL از یک محلول HCl به ۲۹.۷۱ mL از Ba(OH)_2 ۰.۳۹۲۶ N برای رسیدن به نقطه پایانی با شناساگر سبز برموکروزول نیاز دارد. نرمالیت HCl را محاسبه کنید. توجه کنید که مولاریته Ba(OH)_2 نصف نرمالیت آن است. یعنی،

$$c_{\text{Ba(OH)}_2} = ۰.۳۹۲۶ \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times \frac{۱ \text{ mmol}}{۲ \text{ meq}} = ۰.۱۹۶۳ \text{ M}$$

از آنجا که محاسبات براساس میلی هم‌ارزها قرار دارد، در نقطه هم‌ارزی می‌نویسیم

$$\text{تعداد meq Ba(OH)}_2 = \text{تعداد meq HCl}$$

تعداد میلی هم‌ارزهای استاندارد با جانشینی در معادله الف ۷-۸ به دست می‌آید:

$$\text{مقدار Ba(OH)}_2 = ۲۹.۷۱ \text{ mL Ba(OH)}_2 \times ۰.۳۹۲۶ \frac{\text{meq Ba(OH)}_2}{\text{mL Ba(OH)}_2}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی هم‌ارزهای HCl، می‌نویسیم

$$\text{HCl مقدار} = (29.71 \times 0.03926) \text{ meq Ba(OH)}_2 \times \frac{1 \text{ meq HCl}}{1 \text{ meq Ba(OH)}_2}$$

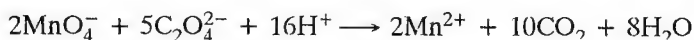
با برابر قراردادن این نتیجه با معادله الف ۷-۸، خواهیم داشت

$$\begin{aligned} \text{HCl مقدار} &= 50.00 \text{ mL} \times c_{N(\text{HCl})} \\ &= (29.71 \times 0.03926 \times 1) \text{ meq HCl} \end{aligned}$$

$$c_{N(\text{HCl})} = \frac{(29.71 \times 0.03926 \times 1) \text{ meq HCl}}{50.00 \text{ mL HCl}} = 0.02333 \text{ N}$$

مثال الف ۷-۴

۰٫۲۱۲۱ g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (۱۳۴٫۰۰ g/mol) خالص با ۴۳٫۳۱ mL از KMnO_4 تیترو می‌شود
نرمالیتۀ محلول KMnO_4 چیست؟ واکنش شیمیایی چنین است



طبق تعریف، در نقطه هم‌ارزی تیتراسیون،

$$\text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{meq KMnO}_4$$

$$V_{\text{KMnO}_4} \times c_{N(\text{KMnO}_4)} = \frac{\text{جرم Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (g)}}{\text{meqwt Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (g/meq)}}$$

$$43.31 \text{ mL KMnO}_4 \times c_{N(\text{KMnO}_4)} = \frac{0.2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2 \text{ meq}}$$

$$c_{N(\text{KMnO}_4)} = \frac{0.2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{43.31 \text{ mL KMnO}_4 \times 0.13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / 2 \text{ meq}}$$

$$= 0.073093 \text{ meq/mL KMnO}_4 = 0.07309 \text{ N}$$

توجه کنید که نرمالیتۀ به دست آمده در اینجا، پنج برابر مولاریتۀ محاسبه شده در مثال ۹-۶ است.

محاسبه کمیت آنالیت از داده‌های تیتراسیون

مثالهایی که در زیر می‌آیند چگونگی محاسبه نرمالیتۀ آنالیتها را هنگامی که نرمالیتها درگیرند، به نمایش می‌گذارند.

مثال الف ۵-۷

۸۰۴۰ g نمونه از یک کانه آهن در اسید حل شد. سپس آهن به Fe^{2+} کاهیده و با ۴۷٫۲۲ mL از محلول $KMnO_4$ ۰٫۱۱۲۱ N (۰٫۰۲۲۴۲ M) تیتر شد. نتایج این تجزیه را برحسب (الف) درصد Fe (۵۵٫۸۴۷ g/mol) و (ب) درصد Fe_3O_4 (۲۳۱٫۵۴ g/mol) محاسبه کنید. واکنش آنالیت با واکنشگر با معادله زیر توصیف می‌شود



(الف) در نقطه هم‌ارزی می‌دانیم که

$$\text{تعداد } Fe^{2+} \text{ meq} = \text{تعداد } Fe_3O_4 \text{ meq} = \text{تعداد } KMnO_4 \text{ meq}$$

جانشینی معادله‌های الف ۵-۷ و الف ۶-۷ می‌دهد

$$V_{KMnO_4} \text{ (mL)} \times c_{N(KMnO_4)} \text{ (meq/mL)} = \frac{\text{جرم } Fe^{2+} \text{ (g)}}{\text{meq } Fe^{2+} \text{ (g/meq)}}$$

پس از جایگزینی داده‌های عددی این معادله و نوآرایی، خواهیم داشت

$$\text{جرم } Fe^{2+} = 47.22 \text{ mL } KMnO_4 \times 0.1121 \frac{\text{meq}}{\text{mL } KMnO_4} \times \frac{0.055847 \text{ g}}{1 \text{ meq}}$$

توجه کنید که وزن میلی هم‌ارز Fe معادل جرم میلی مولی آن است.

درصد آهن چنین است

$$\text{درصد Fe} = \frac{(47.22 \times 0.1121 \times 0.055847) \text{ g } Fe^{2+}}{0.08040 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 36.77\%$$

(ب) در اینجا،

$$\text{تعداد } KMnO_4 \text{ meq} = \text{تعداد } Fe_3O_4 \text{ meq}$$

$$V_{KMnO_4} \text{ (mL)} \times c_{N(KMnO_4)} \text{ (meq/mL)} = \frac{\text{جرم } Fe_3O_4 \text{ (g)}}{\text{meqw } Fe_3O_4 \text{ (g/meq)}}$$

با جانشینی مقادیر عددی و نوآرایی خواهیم داشت

$$\text{جرم } Fe_3O_4 = 47.22 \text{ mL} \times 0.1121 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times 0.23154 \frac{\text{g } Fe_3O_4}{3 \text{ meq}}$$

توجه کنید که وزن میلی هم‌ارز Fe_3O_4 یک سوم جرم میلی مولی آن است، زیرا هر Fe^{2+} متحمل یک تغییر یک الکترونی می‌شود و ترکیب قبل از تیتراسیون به 3Fe^{2+} تبدیل می‌گردد. بنابراین، درصد Fe_3O_4 چنین است

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ درصد} = \frac{(47.22 \times 0.1121 \times 0.23154/3) \text{ g Fe}_3\text{O}_4}{0.8040 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 50.81\%$$

توجه کنید که جوابهای این مثال با جوابهای مثال ۷-۹ یکسان است.

مثال الف ۶-۷

یک نمونه ۰.۴۷۵۵ گرمی شامل $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ و ترکیبات بی‌اثر در آب حل و با KOH قلیایی می‌شود. NH_3 آزاد شده به درون ۵۰.۰۰ mL از ۰.۱۰۰۷ N H_2SO_4 (۰.۰۵۰۳۵ M) تقطیر می‌شود. H_2SO_4 اضافی با ۱۱.۱۳ mL از ۰.۱۲۱۴ N NaOH تیتراسیون معکوس می‌گردد. درصد (۰.۱۴۰۰۷ N g/mol) $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ و (۱۲۴.۱۰ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید. در نقطه هم‌ارزی، تعداد میلی هم‌ارزهای اسید و باز برابر است. به هر حال، در این تیتراسیون، دو باز درگیرند: NaOH و NH_3 . بنابراین،

$$\text{تعداد meq NaOH} + \text{تعداد meq NH}_3 = \text{تعداد meq H}_2\text{SO}_4$$

پس نوآوری،

$$\text{تعداد meq NaOH} - \text{تعداد meq H}_2\text{SO}_4 = \text{تعداد meq N} = \text{تعداد meq NH}_3$$

برای به دست آوردن تعداد میلی هم‌ارزهای H_2SO_4 و NaOH می‌توان نوشت

$$\text{تعداد meq H}_2\text{SO}_4 = 50.00 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \times 0.1007 \frac{\text{meq}}{\text{mL H}_2\text{SO}_4} = 50.350$$

$$\text{تعداد meq NaOH} = 11.13 \text{ mL NaOH} \times 0.1214 \frac{\text{meq}}{\text{mL NaOH}} = 13.512$$

$$\text{تعداد meq NH}_3 = \text{تعداد meq N} = 50.350 - 13.512 = 36.838$$

$$\text{جرم N} = 36.838 \text{ meq N} \times 0.014007 \text{ g N/meq} = 0.5160 \text{ g}$$

$$\text{N درصد} = \frac{0.5160 \text{ g N}}{0.4755 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 10.85\%$$

تعداد میلی هم‌ارزهای $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ نیز مساوی تعداد میلی هم‌ارزهای N یا ۳۶۸۳۸ است. با وجود این، وزن میلی هم‌ارز $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ فقط نصف جرم مولی آن است. بنابراین،

$$\begin{aligned} \text{جرم } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 &= 36838 \text{ meq } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{0.12410 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{2 \text{ meq}} \\ &= 0.22858 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{درصد } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{0.22858 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.4755 \text{ g نمونه}} \times 100\% = 48.07\%$$

توجه کنید که نتایج به دست آمده در اینجا با نتایج مثال ۹-۹ یکسان است.

مرجع

1. *Information Bulletin* No. 36, International union of Pure and Applied Chemistry, August 1974.

پاسخ مسائل

فصل ۲

۱-۲. (الف) دالتون که مترادف با واحد جرم اتمی است، یک واحد جرم نسبی است که برابر است با $1/12$ جرم یک اتم ^{12}C خنثی.

(ج) واحد p - برای گونه شیمیایی X برابر است با لگاریتم منفی غلظت مولار آن گونه. یعنی، $pX = -\log [X]$ که در آن $[X]$ غلظت مولار X است.

۲-۲. (الف) جرم معیاری نامتغیر از مقدار ماده در یک شیء است. وزن برابر است با نیروی جاذبه بین شیء و زمین.

(ج) چگالی یک حجم برابر است با جرم آن به ازای حجم واحد. گرانی ویژه آن برابر است با نسبت جرم آن به حجم یکسانی از آب 4°C .

۳-۲. جرم اتمی آهن 55.85 دالتون یا 55.85 Amu است. جرم آن 55.85 گرم است.

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3 \quad 5-2$$

$$1 \text{ M} = \frac{1 \text{ mol}}{\text{L}} = \frac{1 \text{ mol}}{10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$96495 \text{ kC (ه)} \quad 623 \text{ mmol (ج)} \quad 1.5 \text{ MHz (الف)} \quad 6-2$$

$$0.0616 \text{ mol Na}^+ \text{ (ب)} \quad 0.401 \text{ mol Na}^+ \text{ (الف)} \quad 7-2$$

$$0.0596 \text{ mol Na}^+ \text{ (د)} \quad 0.256 \text{ mol Na}^+ \text{ (ج)} \quad 8-2$$

$$7.76 \times 10^{-4} \text{ mol (ب)} \quad 0.982 \text{ mol (الف)} \quad 9-2$$

$$5.26 \times 10^{-4} \text{ mol (د)} \quad 0.382 \text{ mol (ج)} \quad 10-2$$

$$312 \text{ mmol (ب)} \quad 552 \text{ mmol (الف)} \quad 11-2$$

$$966 \text{ mmol (د)} \quad 6.58 \times 10^{-4} \text{ mmol (ج)} \quad 12-2$$

- ۱۳-۲. الف) $4.20 \times 10^4 \text{ mg}$ (ب) $1.21 \times 10^4 \text{ mg}$
- ج) $1.52 \times 10^4 \text{ mg}$ (د) $2.92 \times 10^4 \text{ mg}$
- ۱۵-۲. الف) $1.33 \times 10^3 \text{ mg}$ (ب) 520 mg
- ۱۶-۲. الف) 2.51 g (ب) $2.88 \times 10^{-3} \text{ g}$
- ۱۷-۲. الف) $\text{pOH} = 0.903$ ، $\text{pCl} = 0.936$ ، $\text{pNa} = 0.618$
- ج) $\text{pCl} = -0.241$ ، $\text{pZn} = 0.921$ ، $\text{pH} = -0.176$
- ۱۸-۲. الف) $\text{pH} = \text{pOH} = 7.000$ ، $\text{pFe}(\text{CN})_5 = 5.421$ ، $\text{pOH} = 4.385$ ، $\text{pK} = 4.249$
- ج) $\text{pH} = 11.84$ ، $\text{pOH} = 2.46$ ، $\text{pBa} = 2.16$ ، $\text{pBr} = 2.000$ ، $\text{pNa} = 2.000$
- ۱۹-۲. الف) $6.5 \times 10^{-10} \text{ M}$ (ب) $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$
- ج) $6.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ (د) 1.08 M
- ۲۰-۲. الف) $7.2 \times 10^{-8} \text{ M}$ (ب) $9.3 \times 10^{-1} \text{ M}$
- ج) $2.5 \times 10^{-10} \text{ M}$ (د) 8.5 M
- ۲۱-۲. الف) $[\text{Na}^+] = 4.79 \times 10^{-2}$ ، $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.87 \times 10^{-3}$ ، $\text{pSO}_4 = 2.543$ ، $\text{pNa} = 1.320$ (ب)
- ۲۳-۲. الف) $1.821 \times 10^{-2} \text{ M}$ (ب) $1.821 \times 10^{-2} \text{ M}$
- ج) $5.463 \times 10^{-2} \text{ M}$ (د) 0.506%
- ۲۴-۲. الف) 1.366 mmol (ب) 712 ppm
- ج) 1.263 (د) 1.740 (ز)
- ۲۵-۲. الف) 0.346 M (ب) 1.038 M (ج) 83.7 g/L
- ۲۷-۲. الف) 32.5 g از $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ را با آب تا 500 mL رقیق کنید.
- ب) 32.5 g از $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ را با $467.5 \text{ g H}_2\text{O}$ مخلوط کنید.
- ج) 32.5 mL از $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ را با آب تا 500 mL رقیق کنید.
- ۲۹-۲. 26 mL از HClO_4 غلیظ را تا 2.0 L رقیق کنید.
- ۳۱-۲. الف) $1 \text{ mol AgCl/mol AgNO}_3$ (ب) $2 \text{ mol H}_3\text{O}^+/\text{mol Na}_3\text{PO}_4$
- ج) 2 mol Ag/mol Cu (د) $1 \text{ mol NaAg}(\text{CN})_2/2 \text{ mol NaCN}$ (ز)
- ۳۳-۲. الف) 37 g از AgNO_3 را در آب حل و تا 500 mL رقیق کنید.
- ب) 52.5 mL از 0.05 M HCl را تا 1.0 L رقیق کنید.

(ج) $4.56 \text{ g K}_4\text{Fe(CN)}_6$ را در آب حل و تا 600 mL رقیق کنید.

(د) 144 mL از 0.400 M BaCl_2 را تا 400 mL رقیق کنید.

(ه) 25 mL از واکنشگر را تا 200 mL رقیق کنید.

(و) $167 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ را در آب حل و تا 900 mL رقیق کنید.

$335 \text{ g La(IO}_3)_3$ ۳۵-۲

(ب) 0.286 M HCl

0.4652 g CO_2 (الف) ۳۷-۲

(ب) 0.386 M HClO_4

160.2 g SO_2 (الف) ۳۹-۲

318.4 mL AgNO_3 ۴۱-۲

فصل ۳

۳-۱. (الف) الکترولیت ضعیف جسمی است که تنها به طور جزئی در حلال یونیده می شود.

(ج) باز مزدوج یک اسید برونشتد - لاری گونه ای است که هنگام از دست دادن پروتون توسط اسید تشکیل می شود.

(ه) حل شده آمفوتر جسمی است که هنگام حل شدن در یک حلال می تواند به صورت هم اسید و هم باز عمل کند.

(ز) خودپروتونکافتی عبارت است از خود یونشی حلال برای تولید یک زوج اسید و باز مزدوج

(ط) اصل لوشاتلیه می گوید که موفقیت تعادل در یک سیستم همیشه در جهتی جابه جا می شود تا با تنش اعمال شده بر سیستم مقابله کند.

۳-۲. (الف) حلال آمفوتر حلالی است که در برابر یک حل شده اسیدی به عنوان باز و در برابر یک حل شده بازی به عنوان اسید عمل کند.

(ج) حلال همترازکننده حلالی است که در آن یک سری از اسیدها (یا بازها) همگی به طور کامل تفکیک می شوند.

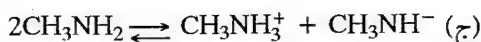
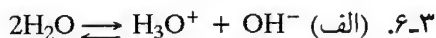
۳-۳. برای یک تعادل آبی که در آن آب یک واکنش دهنده یا یک محصول است، غلظت آب در مقایسه با غلظت واکنش دهنده و محصولات معمولاً به حدی زیاد است که غلظت آن را می توان ثابت و مستقل از موفقیت تعادل در نظر گرفت. بنابراین، غلظت آن ثابت فرض و در ثابت تعادل وارد می شود. برای یک واکنش دهنده یا محصول جامد، غلظت آن واکنش دهنده در فاز جامد است که بر موفقیت تعادل تأثیر می گذارد. با وجود این، غلظت یک گونه در فاز جامد ثابت است. بنابراین مادام که مقداری جامد به صورت یک فاز دوم وجود دارد، اثر آن بر تعادل ثابت است و غلظت آن در ثابت تعادل وارد می شود.

۴-۳

اسید	باز مزدوج	
HCN	CN ⁻	(الف)
NH ₄ ⁺	NH ₃	(ج)
H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	(ه)

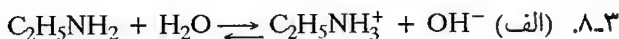
۵-۳*

باز	اسید مزدوج	
H ₂ O	H ₃ O ⁺	(الف)
H ₂ O	H ₃ O ⁺	(ج)
PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	(ه)

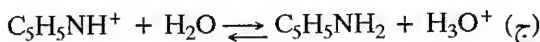


$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = ۸,۳ \times ۱۰^{-۱۷} \quad (\text{الف}) \quad ۷-۳$$

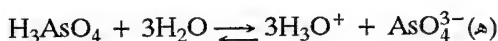
$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = ۱,۲ \times ۱۰^{-۱۲} \quad (\text{ج})$$



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{۱,۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۲,۳۱ \times ۱۰^{-۱۱}} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]} = ۴,۳۳ \times ۱۰^{-۴}$$



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]} = ۵,۹۰ \times ۱۰^{-۶}$$



$$K_1 K_2 K_3 = ۵,۸ \times ۱۰^{-۳} \times ۱,۱ \times ۱۰^{-۷} \times ۳,۲ \times ۱۰^{-۱۲} = ۲,۰ \times ۱۰^{-۲۱}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = 2.0 \times 10^{-21}$$

- ۹-۳. (الف) 4.0×10^{-16} (ج) 3.1×10^{-6} (ه) 3.5×10^{-10}
- ۱۰-۳. (الف) $8.0 \times 10^{-15} \text{ M}$ (ج) $3.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ (ه) $6.4 \times 10^{-4} \text{ M}$
- ۱۱-۳. (الف) $8.0 \times 10^{-15} \text{ M}$ (ج) $1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ (ه) $2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$
- ۱۲-۳. (الف) $2.18 \times 10^{-7} \text{ M}$ (ب) 0.98 M
- ۱۴-۳. (الف) 0.250 M (ب) $1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$
- (ج) $1.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ (د) $7.6 \times 10^{-7} \text{ M}$
- ۱۶-۳. (الف) $\text{PbI}_2(1.2 \times 10^{-2} \text{ M}) > \text{TiI}(2.5 \times 10^{-4} \text{ M}) > \text{BiI}_3(1.3 \times 10^{-5} \text{ M}) > \text{AgI}(9.1 \times 10^{-9} \text{ M})$
- (ب) $\text{PbI}_2(7.1 \times 10^{-7} \text{ M}) > \text{TiI}(6.5 \times 10^{-7} \text{ M}) > \text{AgI}(8.3 \times 10^{-11} \text{ M}) > \text{BiI}_3(8.1 \times 10^{-11} \text{ M})$
- (ج) $\text{PbI}_2(4.2 \times 10^{-4} \text{ M}) > \text{TiI}(6.5 \times 10^{-6} \text{ M}) > \text{BiI}_3(1.4 \times 10^{-6} \text{ M}) > \text{AgI}(8.3 \times 10^{-15} \text{ M})$
- ۱۹-۳.

$[\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	
$4.1 \times 10^{-10} \text{ M}$	$2.4 \times 10^{-5} \text{ M}$	(الف)
$9.3 \times 10^{-3} \text{ M}$	$1.1 \times 10^{-12} \text{ M}$	(ج)
$2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$	$5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$	(ه)
$3.02 \times 10^{-11} \text{ M}$	$3.32 \times 10^{-4} \text{ M}$	(ز)

- ۲۰-۳. (الف) $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ (ب) $1.17 \times 10^{-8} \text{ M}$ (ه) $1.46 \times 10^{-4} \text{ M}$

فصل ۴

- ۱-۴. (الف) صحت توافق بین یک مقدار اندازه گیری شده تجربی و مقدار واقعی است. دقت توافق بین اندازه گیریهای را توصیف می کند که دقیقاً به طریق یکسانی انجام شده اند.
- (ج) میانگین مجموع اندازه گیریها در یک مجموعه تقسیم بر تعداد اندازه گیریهاست. میانه مقدار مرکزی یک مجموعه از داده هاست؛ نصف باقیمانده اندازه گیریها بزرگتر و نصف دیگر کوچکتر از میانه است.
- (ه) واریانس نمونه، s^2 ، با رابطه زیر داده می شود

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$$

که در آن \bar{x} میانگین نمونه است: انحراف استاندارد نمونه با رابطه زیر داده می شود

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

۲-۴. (الف) گستره تفاوت بین بزرگترین مقدار و کوچکترین مقدار در مجموعه ای از دو یا چند داده تکراری است.

(ج) ارقام بامعنی تمام اعدادی را دربر می گیرند که با قطعیت معلوم اند به علاوه اولین عدد غیرقطعی.

۳-۴. (الف) افت و خیزهای تصادفی دما باعث تغییرات تصادفی در طول خط کش فلزی می شوند.

(ب) عدم قطعیت های حاصل از حرکت دادن و جابه جا کردن دوباره خط کش

(ج) قضاوت شخصی در خواندن خط کش

(د) ارتعاشات در میز و یا خط کش

(ه) عدم قطعیت در قراردادن خط کش عمود بر لبه میز

۴-۴

مجموعه E	مجموعه C	مجموعه A	
۶۹۵۳	۰۰۹۱۸	$\bar{x} = ۲۰۰۸$	(الف)
۶۹۶۳۵	۰۰۸۹۴	$\bar{x} = ۲۰۱$	(ب)
۰۰۴۴	۰۰۱۱۶	$w = ۰۰۹$	(ج)
۰۰۲۲	۰۰۰۵۵	$s = ۰۰۳۵$	(د)
۰۰۳۱٪	۰۰٪	$CV = ۱۷٪$	(ه)
۰۰۲۲	۰۰۰۵۷	$kw = ۰۰۳۹$	(و)

۵-۴

مجموعه E	مجموعه C	مجموعه A	
+۰۰۴۸	-۰۰۰۱۲	+۰۰۰۸	(الف)
+۷۰ ppt	-۱۳ ppt	+۴۰ ppt	(ب)

۶-۴

Y	CV	s_y	
۰۰۵۷(±۰۰۰۳)	۵۲٪	۰۰۳۰	(الف)
۲۱۳(±۰۰۱)	۰۴۲٪	۰۰۸۹	(ب)
$۶۹(±۰۰۱) \times 10^{-11}$	۲۰٪	۰۱۴×10^{-11}	(ج)
$۱۸۴(±۰۰۰۱) \times 10^5$	۰۷۷٪	۱۴×10^3	(د)
$۶۰(±۰۰۵) \times 10^{-2}$	۸۵٪	۵۱×10^{-3}	(ه)
$۸۱(±۰۰۱) \times 10^{-3}$	۱۳٪	۱۱×10^{-4}	(و)

۸-۴

(الف) ۰۲۳۸
(ج) ۲۳۷۷۹۶
(ه) ۳۴×10^{-4}
(ز) ۹۸

۹-۴

نمونه	s_r % K	(الف)
۱	۰۰۹۵	
۲	۰۱۲	
۳	۰۱۱	
۴	۰۱۰	
۵	۰۱۰	

(ب) $s = ۰۱۱\% K$ ادغام شده

۱۱-۴. هرویین $s = ۰۲۹\% K$ ادغام شده

۱۳-۴. (الف) ۰۰۶٪ (ج) ۰۱۲٪

۱۴-۴. (الف) ۰۱٪ - (ج) ۰۱۰٪ -

فصل ۵

۱-۵. سه نوع سیستماتیک عبارت‌اند از خطای دستگاهی، خطای روش و خطای شخصی.

۳-۵. خطاهای ثابت

۴-۵. (الف) ۰۰۴٪ - (ج) ۰۰۳٪ -

۵-۵. (الف) ۱۳g (ج) ۳g

۶-۵. مجموعه A: ۲۱ ± ۰۴ CL

$$CL = 0.09 \pm 0.092 : C \text{ مجموعه}$$

$$CL = 0.3 \pm 0.695 : E \text{ مجموعه}$$

حد اطمینان عبارت است از فاصله حول میانگین نمونه که انتظار می رود میانگین نمونه با احتمال ۹۵٪ در آن قرار گیرد.

$$CL = 0.2 \pm 0.21 : A \text{ مجموعه}$$

$$CL = 0.07 \pm 0.092 : C \text{ مجموعه}$$

$$CL = 0.2 \pm 0.695 : E \text{ مجموعه}$$

۸-۵. مجموعه A: نگه دارید، مجموعه C: رد کنید، مجموعه E: رد کنید.

۹-۵.

۹۵٪ CL	۸۰٪ CL	
18 ± 5	18 ± 3	(الف)
18 ± 3	18 ± 2	(ب)
18 ± 2	18 ± 2	(ج)

۱۱-۵. برای ۹۵٪ فاصله اطمینان، $N = 10$

برای ۹۹٪ فاصله اطمینان، $N = 17$

$$3.22 \pm 0.06 \text{ mmol/mL (ب)} \quad 3.22 \pm 0.15 \text{ mmol/mL (الف)}$$

۱۵-۵. (الف) ۱۲ اندازه گیری

۱۶-۵. (الف) نگه دارید. (ب) رد کنید.

$$R = 0.162 + 0.232 c_x \quad ۱۸-۵$$

$$CV = 9.3\%, s_e = 1.4 \text{ mg SO}_4^{2-}/L, 15.1 \text{ mg SO}_4^{2-}/L \text{ (ب)}$$

$$CV = 5.4\%, s_e = 0.81 \text{ mg SO}_4^{2-}/L \text{ (ج)}$$

۲۰-۵. (الف) $0.902 + 0.057 c_{MVK}$ که در آن A_x مساحت پیک و c_{MVK} برابر mmol MVK/L است.

$$c_{MVK} = 0.97 \text{ mmol/L (ب)}$$

$$(s_e)_r = CV = 8.8\%, s_e = 0.09 \text{ mmol MVK/L}, M = 1 \text{ (ج) برای}$$

$$CV = 6.0\%, s_e = 0.06, M = 4$$

$$c_{MVK} = 4.78 \text{ mmol MVK/L (د) برای } M = 1, s_e = 0.08, CV = 1.8\%$$

$$s_e = 0.056, M = 4, CV = 1.2\% \text{ برای}$$

فصل ۶

۱-۶. (الف) قطر ذرات منفرد یک کلویید کوچکتر از حدود 10^{-5} mm است، درحالی که قطر یک ذره رسوب بلوری بزرگتر است. در نتیجه، رسوبهای بلوری با سرعت نسبتاً بیشتری از محلول ته نشین می شوند، درحالی که ذرات کلوییدی ته نشین نمی شوند، مگر اینکه بتوان آنها را کلوخه کرد.

(ج) رسوبگیری فرایندی است که توسط آن، هنگامی که حاصلضرب یونی گونه‌ای از حاصلضرب انحلالپذیری آن در محلولی فراتر رود، یک فاز جامد تشکیل و ته نشین می شود. هم‌رسوبی فرایندی است که در آن معمولاً یک گونه انحلالپذیر طی تشکیل یک رسوب از محلول خارج می شود.

(ه) احتباس نوعی هم‌رسوبی است که در آن یک ناخالصی در یک حفره تشکیل شده توسط یک بلور سریعاً در حال رشد، گیر می افتد. تشکیل کریستال مختلط نوعی هم‌رسوبی است که در آن یک یون خارجی در یک بلور در حال رشد در مکانی از بلور وارد می شود که معمولاً توسط یکی از یونهای رسوب اشغال می گردد.

۲-۶. (الف) هضم فرایندی برای بهبود خلوص و قابلیت صاف شدن یک رسوب توسط گرمادادن جامد در تماس با محلولی است که از آن تشکیل شده است (مادر آب).

(ج) در رسوبگیری مجدد، رسوب صاف، شسته و دوباره حل و سپس از محلول جدید دوباره تشکیل می شود. از آنجا که غلظت آلاینده در محلول جدید در مقایسه با محلول اولیه کمتر است، رسوب دوم ناخالصی هم‌رسوبی کمتری دارد.

(ه) لایه مضاعف الکتریکی متشکل از یونهای شبکه جذب سطحی شده روی سطح یک جامد (لایه جذب سطحی اولیه) و حجمی از محلول حول ذره (لایه یونی مخالف) است که در آن مقداری اضافی از یونهای با بار مخالف وجود دارد.

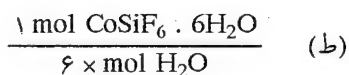
۳-۶. عامل کی‌لیت‌ساز یک ترکیب آلی است که حاوی دو یا چند گروه الکترون‌دهنده قرار گرفته در چنان پیکربندی است که هنگام یک کمپلکس بین گروههای دهنده و یک کاتیون، حلقه‌های پنج یا شش عضوی تشکیل می شوند.

۵-۶. (الف) بار مثبت (ب) Ag^+ جذب سطحی شده (ج) NO_3^-

۷-۶. والختی فرایندی است که در آن کلویید لخته شده، در نتیجه کاهش غلظت الکترولیت محلول در تماس با رسوب، به حالت پاشیده اولیه خود برمی گردد. از والختی یک کلویید لخته شده می توان توسط شستشو با یک مخلول الکترولیت به جای آب جلوگیری کرد.

۹-۶. (الف) یونهای هیدروکسید را از اوره تولید کنید.

(ب) هیدروژن سولفید را از تیواستامید تولید کنید.



۱۲-۶. (الف) ۱۱۷۲ g (ب) ۲۰۵۰ g

۱۴-۶. (الف) ۳۱۸ g (ج) ۴۳۸ g

۱۵-۶. $\text{Ce(IO}_3)_3$ در مقایسه با AgIO_3 یازده مرتبه انحلالپذیرتر است.

۱۸-۶. (الف) $\text{Ba(IO}_3)_2$ ۳۶۹ g (ب) $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ۱۴۹ g

۲۰-۶. ۹۵٫۳۵٪

۲۲-۶. ۱۸٫۹۹٪

۲۵-۶. ۴۶٫۴۰٪

۲۶-۶. قرص / ۳۲۱۹ g

۲۸-۶. ۱۸٫۶۷٪

۳۰-۶. ۹۶٫۱۲٪

۳۲-۶. (الف) ۲۳۹ g نمونه (ب) AgCl ۴۹۴ g

(ج) ۴۰۶۵ g نمونه

۳۴-۶. Cl^- ۴۷۲٪ و I^- ۲۷٫۰۵٪

۳۶-۶. ۱۸۰٪ KI

۳۷-۶.

Cu/.	Ag/.	
۲۰٫۰۰	۸۰٫۰۰	(الف)
۱۰٫۰۰	۹۰٫۰۰	(ج)
۵۰٫۰۰	۵۰٫۰۰	(ه)

فصل ۷

۱-۷. (الف) اگر چه انحلالپذیری مولار تقریباً برابر است، K_{sp} برای Cd(OH)_2 از نظر عددی

کوچکتر از K_{sp} برای BaSO_4 است، زیرا برای اولی واحد mol^3/L^3 را دارد. برای

BaSO_4 ، واحد K_{sp} برابر mol^2/L^2 است.

(ب) باریم سولفات جرم مولار بزرگتر دارد و لذا انحلالپذیری بزرگتری برحسب g/L خواهد داشت.

۳-۷. به علت شرکت آب در غلظت مولار یون هیدروکسید، محاسبات متفاوت خواهد بود. این منبع برای $Mg(OH)_2$ را در مقایسه با $[OH^-]$ حاصل از حل شده می توان ناچیز در نظر گرفت. این امر در مورد $Pt(OH)_2$ که بسیار کم محلولتر است، صادق نیست؛ در اینجا، آب تأمین کننده اصلی OH^- در سیستم است.

۵-۷. ساده سازیها در محاسبات تعادلی شامل این فرض است که غلظت یک یا چند گونه M 10^{-6} است. هنگامی که 10^{-6} در رابطه های ثابت تعادل وارد شود، ثابت برابر صفر یا بی نهایت می شود. بنابراین، رابطه بی معنی است.

$$۷-۷. (الف) [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] = 10^{-10}$$

$$(ج) [HNO_2] + [NO_2^-] = 10^{-5} + 10^{-10}$$

$$[Na^+] = c_{NaNO_2} = 10^{-5}$$

$$(ه) [Na^+] = [OH^-] - 2[Zn(OH)_4^{2-}] = 10^{-10}$$

$$(ز) [HF] = [OH^-] \text{ و } \frac{1}{\gamma}([F^-] + [HF]) = [Ca^{2+}]$$

$$۹-۷. (الف) 10^{-4} M \times 147 \quad (ج) 10^{-5} M \times 427$$

$$۱۱-۷. (الف) 10^{-9} M \times 25 \quad (ب) 10^{-12} M \times 25$$

$$۱۳-۷. (الف) 10^{-2} M \times 5 \quad (ب) 10^{-4} M \times 2$$

$$۱۴-۷. (الف) 10^{-3} M \times 29 \quad (ج) 10^{-7} M \times 36$$

$$۱۵-۷. (الف) 10^{-2} M \times 60 \quad (ج) 10^{-6} M \times 40$$

$$۱۶-۷. (الف) 10^{-3} M \times 52 \quad (ج) 10^{-4} M \times 36$$

$$۱۷-۷. (الف) 10^{-3} M \times 2 \quad (ج) 10^{-6} M \times 5$$

$$۱۹-۷. (الف) 10^{-15} M \times 36$$

$$۲۰-۷. (الف) 10^{-2} M \times 57 \quad (ج) 10^{-4} M \times 59$$

$$۲۲-۷. (الف) جداسازی عملی نیست. (ب) جداسازی عملی است.$$

$$۲۴-۷. (الف) 10^{-11} M \times 83 \quad (ب) 10^{-11} M \times 16$$

$$(ج) 10^4 \times 13 \quad (د) 10^4 \times 13$$

فصل ۸

۱-۸. (الف) فعالیت، a ، برابر است با غلظت مؤثر گونه A در محلول. ضریب فعالیت، γ_A ،

برابر است با ضریب مورد نیاز برای تبدیل غلظت مولار به فعالیت: $a_A = \gamma_A [A]$.

(ب) ثابت تعادل ترمودینامیکی به یک سیستم ایده آل اشاره دارد که در آن هر گونه تحت

تأثیر گونه‌های دیگر قرار نمی‌گیرد. ثابت تعادل غلظتی اثر اعمال شده توسط گونه‌های حل شده بر یکدیگر را در نظر می‌گیرد. ثابت ترمودینامیکی مبتنی بر فعالیت واکنش دهنده‌ها و محصولات است؛ ثابت غلظتی براساس غلظت‌های مولار، استوار است.

۳-۸. (الف) واکنش: $\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2(s) + 2\text{NaCl}$ افزایش NaOH این اثر را دارد که جایگزین یون دو والانسی (Mg^{2+}) با یک کمیت هم‌ارز شیمیایی از یون تک‌والانسی (Na^+) می‌شود؛ μ باید کاهش یابد.

(ب) واکنش: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ افزایش NaOH این اثر را دارد که HCl را به مقدار هم‌ارزی از NaOH تبدیل می‌کند. بنابراین، μ باید بدون تغییر باقی بماند.

(ج) واکنش: $\text{NaOH} + \text{HOAc} \rightarrow \text{NaOAc} + \text{H}_2\text{O}$ افزایش NaOH این اثر را دارد که جایگزین گونه کم‌یونیده (HOAc) با مقدار هم‌ارز شیمیایی از H_2O و Na^+ می‌شود؛ μ باید افزایش یابد.

۵-۸. برای یک قدرت یونی معین، ضریب فعالیت برای یونهای با بار چندگانه انحراف بیشتری از حالت ایده‌آل نشان می‌دهد.

۷-۸. (الف) ۱۶ره	(ج) ۲ره
۸-۸. (الف) ۲۰ره	(ج) ۷۳ره
۹-۸. (الف) ۲۱ره	(ج) ۷۹ره
۱۰-۸. (الف) $10^{-12} \times 17$	(ج) $10^{-11} \times 76$
۱۱-۸. (الف) $10^{-6} \times 52$ M	(ب) $10^{-6} \times 62$ M
(ج) $10^{-12} \times 95$ M	(د) $10^{-7} \times 15$ M

۱۲-۸.

$M_c(2)$	$M_c(1)$	
$10^{-6} \times 10$	$10^{-6} \times 14$	(الف)
$10^{-3} \times 13$	$10^{-3} \times 21$	(ب)
$10^{-5} \times 10$	$10^{-5} \times 28$	(ج)
$10^{-6} \times 20$	$10^{-5} \times 14$	(د)

فصل ۹

۲-۹. (الف) میلی مول مقدار یک گونه بنیادی مانند اتم، یون یا مولکول یا یک الکترون است. میلی مول حاوی مقدار زیر است

$$\text{ذره} = 6.02 \times 10^{20} = \frac{\text{مول}}{\text{میلی مول}} \times 10^{-3} \times \frac{\text{ذره}}{\text{مول}} = 6.02 \times 10^{23}$$

(ج) ضریب استوکیومتری برابر است با نسبت مولی دو گونه‌ای که در معادله شیمیایی موازنه شده ظاهر می‌شوند.

۳-۹. (الف) نقطه هم‌ارزی در یک تیتراسیون نقطه‌ای است که در آن به حدی تیتراکننده اضافه شده است که مقادیر هم‌ارز استوکیومتری از آنالیت و تیتراکننده موجود است. نقطه پایانی در یک تیتراسیون نقطه‌ای است که در آن یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده نقطه هم‌ارزی را علامت می‌دهد.

(ج) استاندارد اولیه جسم بسیار خالص است که به عنوان مبنا برای روش تیتراسنجی عمل می‌کند. این جسم برای (۱) تهیه یک محلول استاندارد مستقیماً با جرم، یا (۲) برای استاندارد کردن یک محلول مورد استفاده در یک تیتراسیون به کار گرفته می‌شود. استاندارد ثانویه جسم یا محلولی است که غلظت آن از استوکیومتری واکنش آن با یک ماده استاندارد اولیه تعیین می‌شود. استانداردهای ثانویه هنگامی به کار گرفته می‌شوند که واکنشگری با کیفیت استاندارد اولیه در دسترس نباشد. مثلاً، سدیم هیدروکسید جامد نمگیر است و نمی‌توان از آن مستقیماً یک محلول استاندارد تهیه کرد. یک محلول استاندارد ثانویه از واکنشگر، توسط استاندارد کردن محلولی از سدیم هیدروکسید در برابر یک استاندارد اولیه مانند پتاسیم اسیدفتالات، به آسانی تهیه می‌شود.

۴-۹. برای یک محلول آبی رقیق، $1000 \text{ mL} = 1000 \text{ g} = 1 \text{ L}$ ،

$$\text{mg/L} = \frac{10^{-3} \text{ g}}{1000 \text{ g}} = 10^{-6} = 1 \text{ ppm}$$

$$\frac{1 \text{ mol H}_2\text{NNH}_2}{2 \text{ mol I}_2} \text{ (ج)} \quad \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}^+} \text{ (الف)} \quad ۵-۹$$

$$۱۹۰ \text{ M} \quad ۶-۹$$

$$۴۶۶۹ \text{ M} \text{ (ج)} \quad ۶۱۶۱ \text{ M} \text{ (الف)} \quad ۸-۹$$

$$۵۰۰ \text{ mL} \text{ H}_2\text{O} \text{ به } ۸۰ \text{ g} \text{ از } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ را حل و با } ۵۰۰ \text{ mL} \text{ برسانید.} \quad ۹-۹$$

$$۵۰۰ \text{ mL} \text{ H}_2\text{O} \text{ تا } ۸۰ \text{ mL} \text{ از } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ را با } ۵۰۰ \text{ mL} \text{ رقیق کنید.} \quad \text{(ب)}$$

$$۸۰ \text{ g} \text{ از } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ را با } ۴۲۰ \text{ mL} \text{ از } \text{H}_2\text{O} \text{ رقیق کنید.} \quad \text{(ج)}$$

$$۹۱۵۱ \times 10^{-2} \text{ M} \quad ۱۱-۹$$

$$۰۰۶۱۱۴ \text{ M} \quad ۱۳-۹$$

$$۰۰۳۲۵۹ \text{ M NaOH و } ۰۰۲۹۷۰ \text{ M HClO}_4 \quad ۱۴-۹$$

$$۰۰۸۴۱۱ \text{ M} \quad ۱۶-۹$$

$$۳۴۵ \text{ ppm} \quad ۱۷-۹$$

۱۹-۹. ۵۴۷۱٪

۲۰-۹. ۷۳۱۷٪

۲۲-۹. (الف) $9.36 \times 10^{-3} M$ (ب) $1.9 \times 10^{-5} M$ (ج) ۳ ppt-

فصل ۱۰

۱-۱۰. (الف) pH اولیه محلول آمونیاک کمتر از pH محلول حاوی NaOH خواهد بود. با اولین افزایش تیتراسیون، pH محلول NH_3 به سرعت کاهش می‌یابد و سپس هموار و طی قسمت وسطی تیتراسیون تقریباً ثابت می‌شود. در مقابل، افزایش اسید استاندارد به محلول NaOH باعث می‌شود که pH محلول NaOH به تدریج و تقریباً خطی کاهش یابد تا به نقطه هم‌ارزی برسد. pH نقطه هم‌ارزی محلول NH_3 کاملاً زیر ۷ است، در حالی که pH محلول NaOH دقیقاً ۷ است.

(ب) بعد از نقطه هم‌ارزی، pH توسط تیتراسیون اضافی تعیین می‌شود. بنابراین، منحنیها در این ناحیه یکسان خواهند بود.

۳-۱۰. حساسیت محدود چشم به اختلاف کوچک در رنگها به این نیاز دارد که برای مشاهده تغییر رنگ، تقریباً ده برابر اضافی از یک شکل به شکل دیگر شناساگر موجود باشد. این تغییر متناظر با یک گستره pH برابر ± 1 واحد pH حول pK شناساگر است.

۵-۱۰. واکنشگرهای استاندارد در تیتراسیونهای خنثی‌شدن، همیشه اسیدها یا بازهای قوی‌اند، زیرا واکنش با این نوع واکنشگرها، در مقایسه با واکنشهای با اسیدها یا بازهای ضعیفتر، کاملتر است. نقاط پایانی تیزتری در نتیجه این تفاوت حاصل می‌شود.

۷-۱۰. ظرفیت بافری یک محلول برابر است با تعداد مولهای یون هیدرونیوم یا یون هیدروکسید لازم تا باعث شود 10^{-6} از بافر متحمل یک واحد تغییر در pH شود.

۹-۱۰. سه محلول pH یکسانی خواهند داشت، ولی محلول (الف) بزرگترین و (ج) کمترین ظرفیت بافری را خواهد داشت.

۱۰-۱۰. (الف) مالئیک اسید / سدیم مالئات NH_4Cl/NH_3 (ج)

۱۱-۱۰. (الف) NaOCl (ج) CH_3NH_2

۱۲-۱۰. (الف) HIO_3 (ج) پیرویک اسید

۱۴-۱۰. ۳۲۵

۱۶-۱۰. (الف) ۱۴۹۴

۱۷-۱۰. (الف) ۱۲۹۴

۱۸-۱۰. ۰۶۰۷-

۲۰-۱۰. ۷۰۴

١٠-٢٢. (الف) ١٠٥	(ب) ١٠٥	(ج) ١٨١
(د) ١٨١	(هـ) ١٢٦٠	
١٠-٢٤. (الف) ١٣٠	(ب) ١٣٧	
١٠-٢٦. (الف) ٤٢٦	(ب) ٤٧٦	(ج) ٥٧٦
١٠-٢٨. (الف) ١١١٢	(ب) ١٠٦٢	
(ج) ٩٦٢ (٩٥٣ باحل معادلۃ درجۃ دوم)		
١٠-٣٠.		

تقریب	حل معادلۃ درجۃ دو	
١٢٠٤	١٢٠٦	(الف)
١١٤٨	١١٥٦	(ب)
٩٩٧	١٠٥٦	(ج)

١٠-٣٢. (الف) ١٩٤	(ب) ٢٤٤	(ج) ٣٥٢	
١٠-٣٤. (الف) ٢٤١	(ب) ٨٣٥	(ج) ١٢٣٥	(د) ٣٨٤
١٠-٣٧. ٣٨٥	(ب) ٤٠٦	(ج) ٢٦٣	(د) ٢١٠
١٠-٣٩. (الف) ٠٠٠	$\Delta pH = ٠٠٠$	(ج)	$\Delta pH = -١٠٠٠$
(هـ) ٠٠٠	$\Delta pH = -٠٠٠$	(ز)	$\Delta pH = ٠٠٠٠$
١٠-٤٠. (الف) ٠٠٠	$\Delta pH = -٠٠٠$	(ج)	$\Delta pH = -٠٠٠٩٧$
(هـ) ٠٠٠	$\Delta pH = -٠٠٠٣٦٩$	(ز)	$\Delta pH = -٠٠٠١٧$
١٠-٤١. (الف) ٠٠٠	$\Delta pH = ٠٠٠$	(ج)	$\Delta pH = ٠٠٠٧٩$
(هـ) ٠٠٠	$\Delta pH = ٣٢٧٢$	(ز)	$\Delta pH = ٠٠٠١٧$
١٠-٤٢. (ب) ٠٠٠	$\Delta pH = -٠٠٠١٤١$		

١٠-٤٣. سدیم فرمات ١٥g

١٠-٤٥. ١٩٤ mL HCl

١٠-٤٧.

pH	V_{HCl} (mL)	pH	V_{HCl} (mL)
١١٠٠	٤٩٠٠	١٣٠٠	٠٠٠
٧٠٠	٥٠٠٠	١٢٨٢	١٠٠٠
٣٠٠	٥١٠٠	١٢٥٢	٢٥٠٠
٢٣٢	٥٥٠٠	١٢٠٥	٤٠٠٠
٢٠٤	٦٠٠٠	١١٧٢	٤٥٠٠

pH = ۶٫۴۴، واکنشگر، ۲۴٫۹۵ mL، ۴۸-۱۰

pH = ۹٫۸۲، واکنشگر، ۲۵٫۰۵ mL

شناساگر ارغوانی کرزول را به کار برید.

۵۰-۱۰.

(ج)	(الف)	
pH	pH	Vol, mL
۳٫۱۲	۲٫۰۹	۰٫۰۰
۴٫۲۸	۲٫۳۸	۵٫۰۰
۴٫۸۶	۲٫۸۲	۱۵٫۰۰
۵٫۲۳	۳٫۱۷	۲۵٫۰۰
۵٫۸۳	۳٫۷۶	۴۰٫۰۰
۶٫۱۸	۴٫۱۱	۴۵٫۰۰
۶٫۹۲	۴٫۸۵	۴۹٫۰۰
۸٫۹۶	۷٫۹۲	۵۰٫۰۰
۱۱٫۰۰	۱۱٫۰۰	۵۱٫۰۰
۱۱٫۶۸	۱۱٫۶۸	۵۵٫۰۰
۱۱٫۹۶	۱۱٫۹۶	۶۰٫۰۰

۵۱-۱۰.

pH	Vol HCl, mL	pH	Vol HCl, mL	(الف)
۷٫۵۵	۴۹٫۰۰	۱۱٫۱۲	۰٫۰۰	
۵٫۲۷	۵۰٫۰۰	۱۰٫۲۰	۵٫۰۰	
۳٫۰۰	۵۱٫۰۰	۹٫۶۱	۱۵٫۰۰	
۲٫۳۲	۵۵٫۰۰	۹٫۲۴	۲۵٫۰۰	
۲٫۰۴	۶۰٫۰۰	۸٫۶۴	۴۰٫۰۰	
		۸٫۲۹	۴۵٫۰۰	

۵۲-۱۰

(ج) pH	(الف) pH	Vol, mL
۴٫۲۶	۲٫۸۰	۰٫۰۰
۶٫۵۷	۳٫۶۵	۵٫۰۰
۷٫۱۵	۴٫۲۳	۱۵٫۰۰
۷٫۵۲	۴٫۶۰	۲۵٫۰۰
۸٫۱۲	۵٫۲۰	۴۰٫۰۰
۹٫۲۱	۶٫۲۹	۴۹٫۰۰
۱۰٫۱۱	۸٫۶۵	۵۰٫۰۰
۱۱٫۰۰	۱۱٫۰۰	۵۱٫۰۰
۱۱٫۶۸	۱۱٫۶۸	۵۵٫۰۰
۱۱٫۹۶	۱۱٫۹۶	۶۰٫۰۰

$$\alpha_1 = ۰٫۷۸۵ ; \alpha_0 = ۰٫۲۱۵ \quad (\text{الف}) \quad ۵۳-۱۰$$

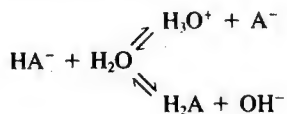
$$\alpha_1 = ۰٫۲۳۱ ; \alpha_0 = ۰٫۷۶۹ \quad (\text{ج})$$

$$\alpha_1 = ۰٫۰۸۳ ; \alpha_0 = ۰٫۹۱۷ \quad (\text{ه})$$

$$[\text{HCOOH}] = ۶٫۶۱ \times ۱۰^{-۲} \text{ M} \quad ۵۴-۱۰$$

فصل ۱۱

۱-۱۱. NaHA نه تنها یک پروتون‌ده است، باز مزدوج اسید، در H_2A نیز هست.



محلول نمک اسیدی بسته به اینکه کدام تعادل مرجح باشد، اسیدی یا قلیایی است. برای محاسبه pH محلولهای اسیدی از این نوع، لازم است هر دو تعادل در نظر گرفته شود.

۳-۱۱. یون HPO_4^{2-} چنان اسید ضعیفی است ($K_a = ۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۳}$) که تغییر در pH در

مجاورت نقطه پایانی سوم برای مشاهده خیلی کوچک است.

۴-۱۱. (الف) ~ خنثی (ج) خنثی (ه) بازی (ز) اسیدی

۶-۱۱. فنول فتالئین

۸-۱۱. (الف) ارغوانی کرزول (ج) ارغوانی کرزول

(ه) سبزیرموکرزول (ز) فنول فتالئین

۹-۱۱. (الف) ۱۸۶ (ج) ۱۶۴ (ه) ۴۲۱

۱۰-۱۱. (الف) ۴۷۱ (ج) ۴۲۸ (ه) ۹۸۰

۱۱-۱۱. (الف) ۱۲۳۲ (ج) ۹۷۰ (ه) ۱۲۵۸

۱۲-۱۱. (الف) ۲۰۷ (ب) ۷۱۸ (ج) ۱۰۶۳

(د) ۲۵۵ (ه) ۲۰۶

۱۴-۱۱. (الف) ۱۵۴ (ب) ۱۹۹ (ج) ۱۲۰۷ (د) ۱۲۰۱

۱۶-۱۱. (الف) $[\text{HSO}_3^-] / [\text{SO}_3^{2-}] = ۱۵۲$

(ب) $[\text{HCit}^{2-}] / [\text{Cit}^{3-}] = ۲۵$

(ج) $[\text{HM}^-] / [\text{M}^{2-}] = ۰.۴۹۸$

(د) $[\text{HT}^-] / [\text{Ti}^{2-}] = ۰.۲۳۲$

۱۸-۱۱. ۵۰۲g

۲۰-۱۱. (الف) ۲۱۱ (ب) ۷۳۸

۲۲-۱۱. ۴۴۲ mL از ۰.۳۰۰ M Na_2CO_3 را با ۵۵۸ mL از ۰.۲۰۰ M HCl مخلوط کنید.

۲۴-۱۱. ۷۰۴ mL از ۰.۴۰۰ M HCl را با ۲۹۶ mL از ۰.۵۰۰ M Na_3AsO_4 مخلوط

کنید.

۲۶-۱۱. (الف) تیتراسیون با NaOH محلولی شامل مخلوطی از دو اسید ضعیف HA_1 و

HA_2 . غلظت HA_1 به مراتب بزرگتر است و ثابت تفکیکی دارد که حدود ۱۰^4 مرتبه

بزرگتر است.

(ب) تیتراسیون یک اسید ضعیف تک پروتونی

(ج) تیتراسیون مخلوطی از یک باز ضعیف مانند Na_2CO_3 و یک نمک اسیدی مانند

NaHCO_3

۲۸-۱۱

حجم واکنشگر	(الف)	(ج)
mL	pH	pH
۰.۰۰	۱۱.۶۶	۰.۹۶
۱۲.۵۰	۱۰.۳۳	۱.۲۸
۲۰.۰۰	۹.۷۳	۱.۵۰
۲۴.۰۰	۸.۹۵	۱.۶۳

۱۶۷	۸۳۴	۲۵۰۰
۱۷۰	۷۷۳	۲۶۰۰
۲۱۹	۶۳۵	۳۷۵۰
۲۷۰	۵۷۵	۴۵۰۰
۳۴۶	۴۹۷	۴۹۰۰
۷۳۵	۳۸۳	۵۰۰۰
۱۱۳۰	۲۷۰	۵۱۰۰
۱۲۲۶	۱۷۴	۶۰۰۰

۲۹-۱۱

pH	mL HClO ₄	pH	mL HClO ₄
۷٫۹۸	۳۵۰۰	۱۳٫۰۰	۰٫۰۰
۶٫۷۰	۴۴۰۰	۱۲٫۷۰	۱۰۰۰
۴٫۶۸	۴۵۰۰	۱۲٫۱۵	۲۰۰۰
۲٫۶۸	۴۶۰۰	۱۱٫۴۳	۲۴۰۰
۲٫۰۰	۵۰۰۰	۱۰٫۳۵	۲۵۰۰
		۹٫۲۶	۲۶۰۰

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{HASO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]^2} = ۱٫۹ \times ۱۰^{-۵} \text{ (الف) } ۳۱-۱۱$$

$$۳٫۲۶ \times ۱۰^{-۵} \text{ (الف) } ۳۲-۱۱$$

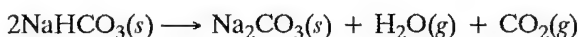
۳۳-۱۱

α_4	α_3	α_1	α_0	D	pH	
	$۳٫۹۴ \times ۱۰^{-۵}$	۰٫۱۰۱	۰٫۸۹۹	$۱٫۱۱۲ \times ۱۰^{-۴}$	۲٫۰۰	(الف)
	۰٫۷۹۶	۰٫۲۰۴	$۱٫۸۲ \times ۱۰^{-۴}$	$۵٫۵۰۰ \times ۱۰^{-۹}$	۶٫۰۰	
	۱٫۰۰۰	$۲٫۵۶ \times ۱۰^{-۵}$	$۲٫۲۸ \times ۱۰^{-۱۲}$	$۴٫۳۷۹ \times ۱۰^{-۹}$	۱۰٫۰۰	
$۴٫۸۲ \times ۱۰^{-۹}$	$۱٫۲۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۶٫۹۳ \times ۱۰^{-۲}$	۰٫۹۳۱	$۱٫۰۷۵ \times ۱۰^{-۶}$	۲٫۰۰	(ج)
۰٫۲۷۵	۰٫۶۸۵	$۳٫۹۶ \times ۱۰^{-۲}$	$۵٫۳۱ \times ۱۰^{-۵}$	$۱٫۸۸۲ \times ۱۰^{-۱۳}$	۶٫۰۰	
۱٫۰۰۰	$۲٫۴۹ \times ۱۰^{-۴}$	$۱٫۲۴ \times ۱۰^{-۹}$	$۱٫۹۳ \times ۱۰^{-۱۶}$	$۵٫۱۸۲ \times ۱۰^{-۱۵}$	۱۰٫۰۰	
	$۱٫۲۲ \times ۱۰^{-۵}$	۰٫۷۵۰	۰٫۲۵۰	$۴٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۴}$	۲٫۰۰	(ه)
	۰٫۱۳۹	۰٫۸۶۱	$۲٫۸۷ \times ۱۰^{-۵}$	$۳٫۴۸۶ \times ۱۰^{-۸}$	۶٫۰۰	
	۰٫۹۹۹	$۶٫۱۷ \times ۱۰^{-۴}$	$۲٫۰۶ \times ۱۰^{-۱۲}$	$۴٫۸۶۳ \times ۱۰^{-۹}$	۱۰٫۰۰	

فصل ۱۲

۱-۱۲. کربن دیوکسید پیوند قوی با مولکولهای آب تشکیل نمی دهد و لذا به سهولت از محیط آبی تبخیر می شود. از طرف دیگر، مولکولهای HCl گازی هنگامی که در آب حل شوند به طور کامل به H_3O^+ و Cl^- تفکیک می شوند؛ هیچ یک از این گونه ها تبخیر نمی شود.

۳-۱۲. Na_2CO_3 استاندارد اولیه را می توان با گرمادادن $NaHCO_3$ با خلوص استاندارد اولیه برای حدود یک ساعت در $270^\circ C$ تا $300^\circ C$ به دست آورد. واکنش چنین است



۵-۱۲. برای مثلاً تیتراسیون ۴۰ میلی لیتری

$$\text{جرم } KH(IO_3)_2 \text{ لازم} = 40 \text{ mL} \times 0.010 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \times 0.390 \frac{\text{g}}{\text{mmol}} = 0.16 \text{ g}$$

$$\text{جرم HBz لازم} = 40 \text{ mL} \times 0.010 \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \times 0.122 \frac{\text{g}}{\text{mmol}} = 0.49 \text{ g}$$

$KH(IO_3)_2$ مرجح است، زیرا خطای نسبی توزین با نمونه ۰.۱۶ گرمی در مقایسه با نمونه ۰.۴۹ گرمی کمتر خواهد بود.

۸-۱۲. (الف) ۱۷ g از KOH را حل و تا ۲۰۰ L رقیق کنید.

(ب) ۹۴ g از اسید را حل و تا ۲۰۰ L رقیق کنید.

(ج) حدود ۱۲۰ mL از واکنشگر را تا ۲۰۰ L رقیق کنید.

۱۰-۱۲. (الف) $0.1026 M$ (ب) 0.0039 و $CV = 0.38\%$

۱۲-۱۲. (الف) $0.1388 M$ (ب) $0.1500 M$

۱۴-۱۲. (الف) $0.08387 M$ (ب) $0.1007 M$ (ج) $0.1311 M$

۱۶-۱۲. (الف) ۲۸ g تا Na_2CO_3 ۳۶ g

(ج) ۸۵ g تا HBz ۱ g

(ه) ۱۷ g تا THAM ۲۲ g

۱۷-۱۲. (الف) 0.067% (ب) 0.16% (ج) 0.43%

۱۹-۱۲. $100 \text{ mL } H_2T / 1217 \text{ g}$

۲۱-۱۲. (الف) $46.25\% Na_2B_4O_7$ (ب) $87.67\% Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

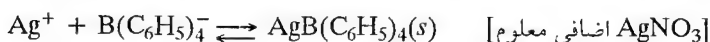
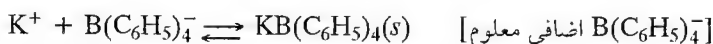
(ج) $32.01\% B_2O_3$ (د) $9.94\% B$

۲۳-۱۲. $24.4\% HCHO$

- ۷۰۷۹٪. ۲۵-۱۲
 MgCO₃. ۲۷-۱۲
 ۳۳۵ × ۱۰^۳ ppm CO₂. ۲۹-۱۲
 ۶۳۳٪. P. ۳۱-۱۲
 ۱۳۸۶٪. آنالیت. ۳۲-۱۲
 ۲۲۰۸٪. آنالیت. ۳۳-۱۲
 ۳۸۸۵٪. N. ۳۵-۱۲
 ۴۷۶۱٪. (NH₄)₂SO₄ (ج). ۱۰۰۹٪. N (الف). ۳۷-۱۲
 (NH₄)₂SO₄ از ۱۵۲۳٪ و NH₄NO₃ از ۲۴۳۹٪. ۳۹-۱۲
 ۹۱۲٪. H₂O و ۲۱۰۴٪. K₂CO₃، ۶۹۸۴٪. KOH. ۴۰-۱۲
 ۴۵۳۷ mL (ب). ۱۸۱۵ mL (الف). ۴۲-۱۲
 ۱۲۲۷ mL (د). ۳۸۲۸ mL (ج).
 ۴۳۱۴ mg NaOH/mL (الف). ۴۴-۱۲
 ۷۹۸۵ mg Na₂CO₃/mL و ۴۳۵۸ mg NaHCO₃/mL (ب).
 ۳۴۵۵ mg Na₂CO₃/mL و ۴۳۹۶ mg NaOH/mL (ج).
 ۸۲۱۵ mg Na₂CO₃/mL (د).
 ۱۳۴۶ mg NaHCO₃/mL (ه).

فصل ۱۳

- ۱-۱۳. تعیین کلرید به روش فاجانز شامل یک تیتراسیون مستقیم است، در حالی که روش فولهارد به دو محلول استاندارد و یک مرحله صاف کردن برای حذف AgCl نیاز دارد.
- ۳-۱۳. برعکس Ag₂CO₃ و AgCN، انحلالپذیری AgI تحت تأثیر قدرت اسیدی قرار نمی گیرد و به علاوه کمتر از AgSCN حل می شود. لذا مرحله صاف کردن لازم نیست، در حالی که مورد دو ترکیب دیگر لازم است.
- ۵-۱۳. پتاسیم توسط رسوبگیری با مقداری اضافی از محلول استاندارد از سدیم تترافنیل بور تعیین می شود. سپس مقداری اضافی از AgNO₃ استاندارد اضافی می شود که یون تترافنیل بور اضافی را رسوب می دهد. آنگاه AgNO₃ اضافی با محلول استاندارد از SCN⁻ تیترو می شود. واکنشها به صورت زیر است



سپس AgNO_3 اضافی توسط تیتراسیون فولهارد با KSCN تیترو می‌شود.

۷-۱۳. (الف) 51.78 mL (ج) 10.64 mL (ه) 46.24 mL

۹-۱۳. (الف) 44.70 mL (ج) 14.87 mL

۱۱-۱۳. 28.5%

۱۳-۱۳. $18.9 \text{ ppm H}_2\text{S}$

۱۵-۱۳. $1.472\% \text{ P}_2\text{O}_5$

۱۶-۱۳. آنالیت 116.7 mg

۱۹-۱۳. 0.07052 M

۲۰-۱۳. تنها یکی از اتمهای کلر در هپتاکلر با AgNO_3 واکنش می‌دهد.

۲۳-۱۳. قرص / 15.60 mg

۲۴-۱۳. $21.5\% \text{ CH}_2\text{O}$

۲۵-۱۳. $0.4348\% \text{ C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$

۲۸-۱۳. $10.60\% \text{ Cl}^-$ و $55.65\% \text{ ClO}_4^-$

۲۹-۱۳.

			$V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ (الف)
pAg	$[\text{SCN}^-]$	$[\text{Ag}^+]$	(mL)
۲.۰۴	1.2×10^{-10}	9.09×10^{-3}	۳۰.۰۰
۲.۴۲	2.9×10^{-10}	3.85×10^{-3}	۴۰.۰۰
۳.۴۷	3.3×10^{-9}	3.38×10^{-4}	۴۹.۰۰
۵.۹۸	1.05×10^{-6}	1.05×10^{-6}	۵۰.۰۰
۸.۴۸	3.3×10^{-4}	3.3×10^{-9}	۵۱.۰۰
۹.۴۳	2.94×10^{-3}	3.7×10^{-10}	۶۰.۰۰
۹.۶۸	5.26×10^{-3}	2.1×10^{-10}	۷۰.۰۰

			V_{NaCl} (ج)
pAg	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Ag}^+]$	
۱.۴۳	4.85×10^{-8}	3.75×10^{-2}	۱۰.۰۰
۱.۸۲	1.21×10^{-8}	1.50×10^{-2}	۲۰.۰۰
۲.۹۰	1.43×10^{-7}	1.27×10^{-3}	۲۹.۰۰
۴.۸۷	1.35×10^{-5}	1.35×10^{-5}	۳۰.۰۰
۶.۸۳	1.23×10^{-3}	1.48×10^{-7}	۳۱.۰۰
۷.۷۷	1.07×10^{-2}	1.70×10^{-8}	۴۰.۰۰
۸.۰۱	1.88×10^{-2}	9.71×10^{-9}	۵۰.۰۰

			(۵) $V_{Na_2SO_4}$
pBa	$[SO_4^{2-}]$	$[Ba^{2+}]$	(mL)
۱٫۶۰	۰٫۰	۲۵۰×۱۰^{-۲}	۰٫۰۰
۲٫۰۰	$۱٫۱ \times ۱۰^{-۸}$	$۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$	۱٫۰۰۰
۳٫۰۷	$۱٫۳ \times ۱۰^{-۷}$	$۸٫۴۸ \times ۱۰^{-۴}$	۱۹٫۰۰
۴٫۹۸	$۱٫۰۵ \times ۱۰^{-۵}$	$۱٫۰۵ \times ۱۰^{-۵}$	۲۰٫۰۰
۶٫۸۷	$۸٫۲۰ \times ۱۰^{-۴}$	$۱٫۳ \times ۱۰^{-۷}$	۲۱٫۰۰
۷٫۸۱	$۷٫۱۴ \times ۱۰^{-۳}$	$۱٫۵ \times ۱۰^{-۸}$	۳۰٫۰۰
۸٫۰۶	$۱٫۲۵ \times ۱۰^{-۲}$	$۸٫۸ \times ۱۰^{-۹}$	۴۰٫۰۰

فصل ۱۴

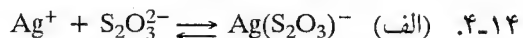
۱-۱۴. (الف) کی‌لایت یک کمپلکس حلقه‌ای متشکل از یون فلزی و یک واکنشگر است که حاوی دو یا چند گروه الکترون‌ده در چنان موقعیتهایی است که می‌توانند با یون فلز پیوند دهند و یک ساختار حلقه‌ای ناجورحلقه را تشکیل دهند.

(ج) لیگاند گونه‌ای است که حاوی یک یا چند گروه زوج الکترون‌ده است که تمایل دارند پیوندهایی با یونهای فلزی تشکیل دهند.

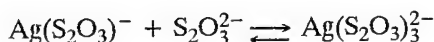
(ه) ثابت تشکیل مشروط یک ثابت تعادل برای واکنش بین یک یون فلز و یک عامل کمپلکس‌ساز است و هنگامی به کار می‌رود که pH و یا غلظت سایر یونهای کمپلکس‌دهنده به دقت مشخص شده باشند.

(ز) سختی آب غلظت کلسیم کربنات است که هم‌ارز کل غلظت تمام کربناتهای فلزات دو والانسی در آب است.

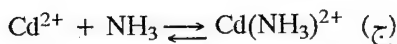
۲-۱۴. سه روش کلی برای انجام تیتراسیونهای با EDTA عبارت‌اند از (۱) تیتراسیون مستقیم، (۲) تیتراسیون معکوس و (۳) تیتراسیون جانشین. روش (۱) ساده و سریع است و تنها به یک واکنشگر استاندارد نیاز دارد. روش (۲) برای فلزاتی مفید است که به کندی با EDTA واکنش می‌دهند و تیتراسیون مستقیم آنها نامناسب است. مضافاً، این روش برای کاتیونهایی مفید است که برای آنها شناساگر مناسبی فراهم نیست. در نهایت، این روش برای تجزیه نمونه‌های حاوی آنیونهایی مفید است که رسوبات کم محلولی با آنالیت در شرایط تجزیه‌ای تشکیل می‌دهند. روش (۳) به‌ویژه در مواردی مفید است که شناساگر مناسبی برای تیتراسیون مستقیم فراهم نیست.



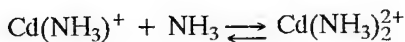
$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-]}{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$



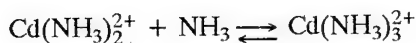
$$K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{AgS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$



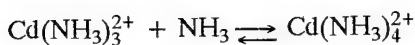
$$K_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}][\text{NH}_3]}$$

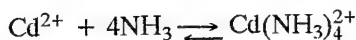


$$K_3 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_3^{2+}][\text{NH}_3]}$$

۵-۱۴. ثابت تشکیل کلی برابر است با حاصلضرب ثابتهای مرحله‌ای منفرد. لذا، ثابت کلی تشکیل $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ در مثال ۴-۱۴ (ج) چنین است،

$$\beta_F = K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

که ثابت تعادل برای واکنش زیر است



- ۸-۱۴. ۰۱۰۳۲M EDTA
- ۱۰-۱۴. (الف) ۳۹۱ mL (ج) ۴۱۶ mL (د) ۳۱۲ mL
- ۱۲-۱۴. Zn ۳۰٪
- ۱۳-۱۴. Cr/cm^2 ۹۹۸
- ۱۴-۱۴. Ti_2SO_4 ۱۲۲۸٪
- ۱۶-۱۴. Fe^{2+} ۲۱۳۰ ppm و Fe^{3+} ۱۸۴۰ ppm
- ۱۸-۱۴. Pb ۵۵٪ و Cd ۴۴٪
- ۲۰-۱۴. ZnO ۹۹٪ و Fe_2O_3 ۲۵٪
- ۲۲-۱۴. K^+ ۶۴۶۸ ppm
- ۲۴-۱۴. Pb ۸۵٪، Zn ۲۴٪، Cu ۶۴٪ و Sn ۲۵٪
- ۲۵-۱۴. (الف) $۱۰^۹ \times ۴۶$ (ب) $۱۰^{-۱۲} \times ۱۱$ (ج) $۱۰^{۱۳} \times ۷۴$
- ۲۷-۱۴.

pSr	mL EDTA	pSr	mL EDTA
۵۳۷	۲۵۰۰	۲۰۰	۰۰۰
۶۱۶	۲۵۱۰	۲۳۰	۱۰۰۰
۷۱۶	۲۶۰۰	۳۵۷	۲۴۰۰
۷۸۶	۳۰۰۰	۴۵۷	۲۴۹۰

فصل ۱۵

- ۱-۱۵. (الف) اکسایش فرایندی است که در آن گونه‌ای الکترون از دست می‌دهد.
- (ج) پل نمکی لوله U شکلی است که با محلول غلیظ یک الکترولیت (اکثراً با محلول سیرشده‌ای از پتاسیم کلرید) پر شده است. این پل برای برقراری تماس الکتریکی بین دو نیم سلول سازنده سلول الکتروشیمیایی به کار می‌رود. پل از تماس مستقیم محتوای دو نیم سلول با یکدیگر جلوگیری می‌کند.
- (د) معادله ترنست پتانسیل الکتریکی یک نیم واکنش را به غلظت (دقیقاً فعالیت) شرکت‌کنندگان در واکنش مربوط می‌سازد.
- ۲-۱۵. (الف) پتانسیل الکتروود، پتانسیل سلول الکتروشیمیایی است که در آن الکتروود هیدروژن استاندارد به عنوان آند و نیم سلول مورد نظر به عنوان کاتد عمل می‌کند.
- (ج) پتانسیل الکتروود استاندارد برای یک نیم واکنش پتانسیل یک سلول متشکل از کاتدی است که در آن نیم واکنش انجام می‌شود و الکتروود هیدروژن استاندارد به عنوان آند رفتار می‌کند. فعالیت تمام شرکت‌کنندگان در نیم واکنش برابر واحد است. مشخصه

دیگر که می‌گوید الکتروکود هیدروژن استاندارد آند است به این معنی است که پتانسیل استاندارد برای نیم‌واکنش همیشه پتانسیل کاهش است.

(ه) پتانسیل اکسایش پتانسیل سلول الکتروشیمیایی است که در آن کاتد الکتروکود هیدروژن استاندارد است و نیم‌سلول مورد نظر به عنوان آند عمل می‌کند.

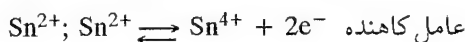
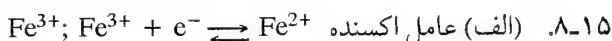
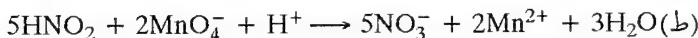
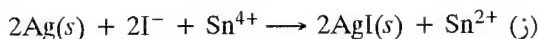
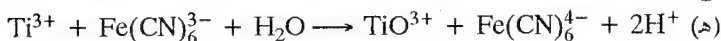
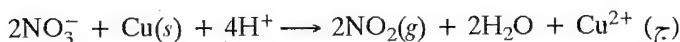
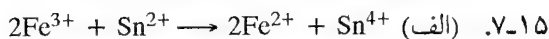
۳-۱۵ (الف) کاهش فرایندی است که توسط آن جسمی الکترون می‌گیرد؛ عامل کاهنده الکترون در اختیار می‌گذارد.

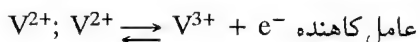
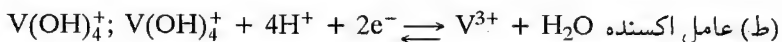
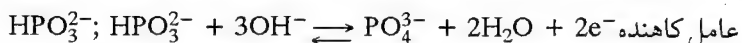
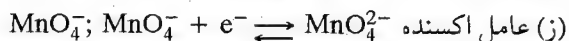
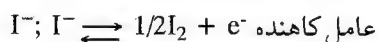
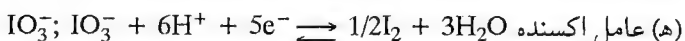
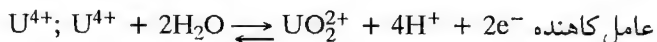
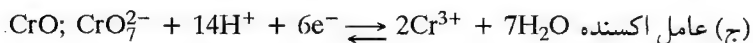
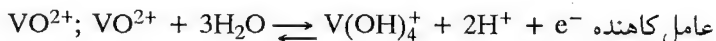
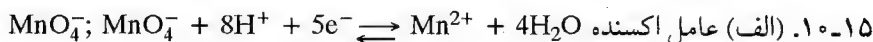
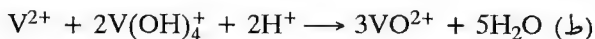
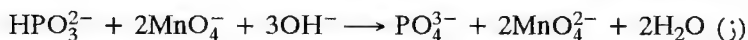
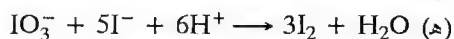
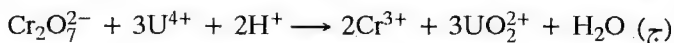
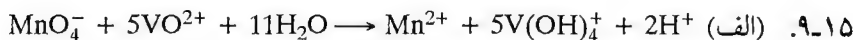
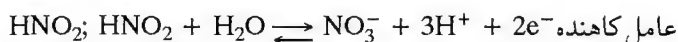
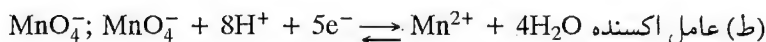
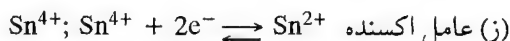
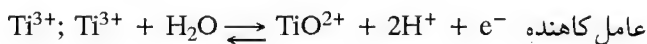
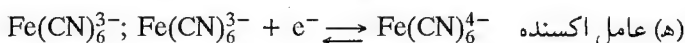
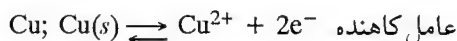
(ج) آند یک سلول الکتروشیمیایی الکتروکود است که در آن اکسایش روی می‌دهد. کاتد الکتروکود است که در آن کاهش انجام می‌شود.

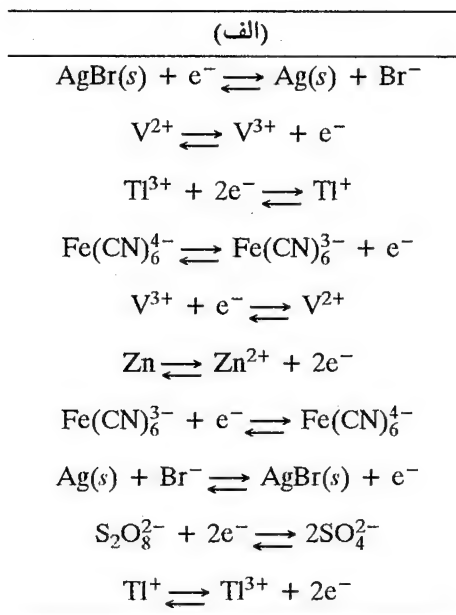
(ه) پتانسیل الکتروکود استاندارد پتانسیل سلول الکتروشیمیایی است که در آن الکتروکود هیدروژن استاندارد به عنوان آند عمل می‌کند و تمام شرکت‌کنندگان در فرایند کاتد فعالیت واحد دارند. پتانسیل فرمال این تفاوت را دارد که غلظت‌های مولی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات واحد است و غلظت گونه‌های دیگر در محلول به‌دقت مشخص شده‌اند.

۴-۱۵ اولین پتانسیل استاندارد برای محلولی است که با I_2 سیر شده است و فعالیت $I_2(aq)$ به مقدار قابل توجهی کوچکتر از یک است. دومین پتانسیل برای یک نیم‌سلول فرضی است که در آن فعالیت $I_2(aq)$ واحد است. چنین سلولی، اگر وجود داشته باشد، پتانسیلی بزرگتر خواهد داشت، زیرا نیروی محرک برای کاهش در غلظت زیاده‌تر I_2 بیشتر خواهد بود. دومین پتانسیل نیم‌سلول گرچه فرضی است، ولی برای محاسبه پتانسیل‌های الکتروکود برای محلول‌هایی که با I_2 سیر شده‌اند مفید است.

۱۵-۱۵ لازم است هیدروژن از درون الکترولیت در یک الکتروکود هیدروژن بجوشد تا محلول را با گاز سیر شده نگاه دارد. تنها در این شرایط است که فعالیت هیدروژن ثابت است و لذا پتانسیل الکتروکود ثابت و تکرارپذیر است.







E°	(ب)، (ج)
۲٫۰۱	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$
۱٫۲۵	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$
۰٫۳۶	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$
۰٫۰۷۳	$\text{AgBr}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Br}^-$
-۰٫۲۵۶	$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$
-۰٫۷۶۳	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$

۰٫۱۹۰ V (ب)	۰٫۲۹۷ V (الف) ۱۳-۱۵
۰٫۰۴۸ V (د)	-۰٫۱۵۲ V (ج)
	۰٫۰۰۷ V (ه)
۰٫۱۹۸ V (ب)	۰٫۷۸ V (الف) ۱۶-۱۵
۰٫۲۱۰ V (د)	-۰٫۳۵۵ V (ج)
۰٫۸۶ V (و)	۰٫۱۷۷ V (ه)

۱۸-۱۵. (الف) $V_{280} = -$ ، آند (ب) $V_{90} = -$ ، آند

(ج) $V_{200} = 1$ ، کاتد (د) $V_{171} = 1$ ، کاتد

(ه) $V_{90} = -$ ، کاتد

۲۰-۱۵. V_{390}

۲۲-۱۵. $V_{964} = -$

۲۴-۱۵. V_{25}

۲۵-۱۵. V_{13}

فصل ۱۶

۱۶-۱. پتانسیل الکتروود یک سیستم، پتانسیل الکتروود تمام فرایندهای نیم سلول در تعادل در سیستم است.

۱۶-۴. به استثنای قابل توجه در نقطه هم‌ارزی، داده‌های غلظتی لازم برای معادله نرنست یک شرکت‌کننده در تیتراسیون اکسایش / کاهش را می‌توان مستقیماً از استوکیومتری واکنش ارزیابی کرد. قبل از نقطه هم‌ارزی، اطلاعات کافی برای آنالیت در دسترس است؛ بعد از نقطه هم‌ارزی اطلاعات برای تیتراژ فراهم است.

۱۶-۶. منحنی تیتراسیون بی‌تقارن هنگامی مشاهده می‌شود که آنالیت و تیتراژ با نسبتی واکنش می‌دهند که ۱:۱ نیست.

۱۶-۷. (الف) $V_{290} = -$ ، الکتروولیتی (ب) V_{303} گالوانی

(ج) $V_{620} = -$ ، الکتروولیتی (د) V_{303} گالوانی

(ه) V_{5510} گالوانی (و) V_{286} گالوانی

۱۶-۹. (الف) V_{631} (ج) V_{331} (ه) $V_{620} = -$

۱۶-۱۰. (الف) $Pb | Pb^{2+} (0.0848 M) || Pb^{2+} (0.1364 M) | Zn$

(ج) $Pt | TiO_2^{2+} (1.46 \times 10^{-3} M), Ti^{3+} (0.02723 M)$

$H^+ (1.00 \times 10^{-3} M) || SHE$

(ه) $Ag | Ag^+ (0.0258 M) || KBr (0.0791 M), AgBr (sat'd) | Ag$

$$2.2 \times 10^{17} = \frac{[Fe^{2+}][V^{3+}]}{[Fe^{3+}][V^{2+}]} \quad (الف) \quad ۱۱-۱۶$$

$$3 \times 10^{22} = \frac{[VO_2^{2+}]^2 [UO_2^{2+}]}{[V(OH)_4^+]^2 [U^{4+}]} \quad (ج)$$

$$9 \times 10^{37} = \frac{[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{H}_3\text{AsO}_3]} \quad (\text{هـ})$$

$$2.74 \times 10^{10} = \frac{[\text{V}^{3+}]^2}{[\text{VO}^{2+}][\text{V}^{2+}][\text{H}^+]^2} \quad (\text{ز})$$

۰.۴۴۴۷ (ج) ۰.۲۵۸۷ (الف) ۱۲-۱۶

-۰.۰۰۰۸۷ (ز) ۰.۹۵۱۷ (هـ)

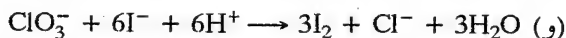
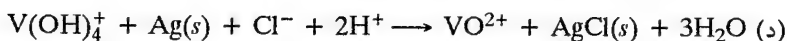
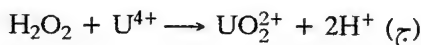
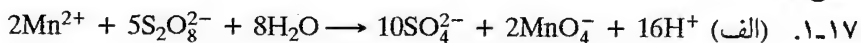
(ج) ایندیگوتتراسولفونات یا آبی متیلن ۱۳-۱۶ (الف) فنوسافارین

(ز) هیچ (هـ) اریوگلو سین A

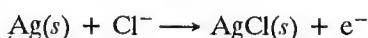
۱۴-۱۶

E, V			
(هـ)	(ج)	(الف)	Vol, mL
۰.۳۱۶	۰.۳۲	-۰.۲۹۲	۱۰.۰۰
۰.۳۳۴	۰.۳۶	-۰.۲۵۶	۲۵.۰۰
۰.۳۸۴	۰.۴۶	-۰.۱۵۶	۴۹.۰۰
۰.۴۱۴	۰.۵۲	-۰.۰۹۶	۴۹.۹۰
۱.۱۷	۰.۹۵	-۰.۰۱۷	۵۰.۰۰
۱.۴۸	۱.۱۷	-۰.۰۷۴	۵۰.۱۰
۱.۴۹	۱.۲۰	-۰.۱۰۴	۵۱.۰۰
۱.۵۰	۱.۲۳	-۰.۱۳۳	۶۰.۰۰

فصل ۱۷



۳-۱۷. تنها در حضور یون Cl^- ، Ag نقره یک عامل کاهنده خیلی خوب برای پیش‌کاهش است. در حضور یون Cl^- ، نیم‌واکنش انجام‌شده در دستگاه کاهنده و آلدن چنین است:

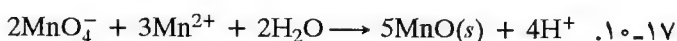


اضافی HCl تمایل این واکنش را توسط اثر یون مشترک افزایش می‌دهد.

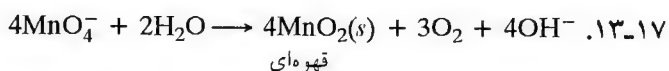


۷-۱۷. محلولهای استاندارد کاهنده‌ها به علت تمایل به اکسایش با هوا، کاربرد نسبتاً محدودی دارند.

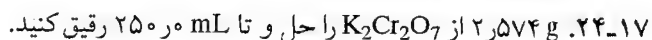
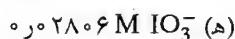
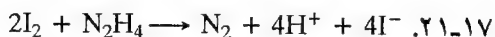
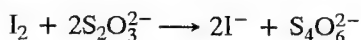
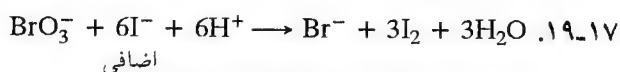
۸-۱۷. محلولهای استاندارد KMnO_4 به‌ندرت برای تیتراسیون محلولهای حاوی HCl دارند، زیرا MnO_4^- تمایل دارد تا Cl^- را به Cl_2 اکسید کند و لذا باعث مصرف اضافی MnO_4^- شود.



۱۲-۱۷. محلولهای استاندارد پرمنگنات و تیوسولفات معمولاً در تاریکی نگهداری می‌شوند، زیرا واکنش تجزیه آنها توسط نور کاتالیز می‌شود.



۱۵-۱۷. ید به اندازه کافی در آب حل نمی‌شود تا واکنشگر استاندارد مفیدی تولید کند. ید به علت تشکیل کمپلکس تری‌یدید، در محلولی حل می‌شود که حاوی مقداری اضافی یدید باشد. سرعتی که در آن حل می‌شود با زیاد شدن غلظت یدید افزایش می‌یابد. به این دلیل، ید همیشه در محلول غلیظی از پتاسیم یدید حل و پس از انحلال کامل محلول رقیق می‌شود.



۲۶-۱۷. حدود ۲۴ g از KMnO_4 را در ۱۵ L H_2O حل کنید.

۲۸-۱۷. 0.01518 M KMnO_4

۳۰-۱۷. $0.06711 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

۳۲-۱۷. (الف) $14.72\% \text{ Sb}$ (ب) $20.54\% \text{ Sb}_2\text{S}_3$

۳۴-۱۷. آنالیت 9.38%

۳۵-۱۷. (الف) $32.08\% \text{ Fe}$ (ب) $45.86\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$

۳۷-۱۷. $0.03074 \text{ M H}_2\text{NOH}$

۳۹-۱۷. $56.53\% \text{ KClO}_4$

۴۱-۱۷. $0.701\% \text{ As}_2\text{O}_3$

۴۳-۱۷. $3.64\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{SH}$

۴۵-۱۷. $2.635\% \text{ KI}$

۴۶-۱۷. $21.07\% \text{ Cr}$ و $69.07\% \text{ Fe}$

۴۸-۱۷. 0.5554 g Tl

۴۹-۱۷. 10.4 ppm SO_2

۵۱-۱۷. $19.5 \text{ ppm H}_2\text{S}$

فصل ۱۸

۱-۱۸. (الف) الکتروود نشان دهنده الکتروودی است که در پتانسیل سنجی به کار می رود و به تغییرات فعالیت یون یا مولکول آنالیت پاسخ می دهد.

(ج) الکتروود نوع اول یک الکتروود فلزی است که برای تعیین غلظت کاتیون خود در محلول مورد استفاده قرار می گیرد.

۲-۱۸. (الف) پتانسیل اتصال مایع پتانسیلی است که بین سطح تماس بین دو محلولی که ترکیب الکتروولیت آنها متفاوت است، برقرار می شود.

۳-۱۸. (الف) الکتروود نوع اول برای Hg(II) شکل $|\text{Hg}(x\text{M})|\text{Hg}^{2+}||$ را خواهد داشت،

$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{Hg}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]} = E_{\text{Hg}}^\circ - \frac{0.0592}{2} \text{pHg}$$

(ب) الکتروود نوع دوم برای EDTA شکل $|\text{Hg}(x\text{M})|\text{Hg}^{2+}||\text{HgY}^{2-}(y\text{M})|$ را خواهد داشت، که مقدار کوچک و ثابتی از HgY^{2-} به محلول آنالیت اضافه می شود. در اینجا، پتانسیل الکتروود جیوه با رابطه زیر داده می شود

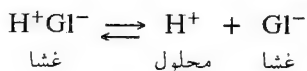
$$E_{Hg} = K - \frac{0.0592}{2} \log [Y^{4-}] = K + \frac{0.0592}{2} pY$$

که

$$K = E_{HgY^{2-}}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{a_{HgY^{2-}}}$$

$$\cong 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

۵-۱۸. پتانسیل وابسته به pH ی که در عرض یک غشای شیشه‌ای به وجود می‌آید، از تفاوت در موقعیت تعادل‌های تفکیک بر روی هر یک از دو سطح ناشی می‌شود. این تعادل‌ها با معادله زیر تشریح می‌شود.



سطحی که در معرض محلول قرار دارد، غلظت یون هیدروژن بیشتری دارد، بنابراین نسبت به سطح دیگر مثبت می‌شود. این اختلاف بار، یا پتانسیل، هنگامی که pH محلول در یک طرف غشا ثابت نگه‌داشته می‌شود، به عنوان یک پارامتر تجزیه‌ای به کار می‌رود.

۷-۱۸. عدم قطعیت‌هایی که در اندازه‌گیری pH ممکن است با آنها برخورد کنیم عبارت‌اند از (۱) خطای اسیدی در محلول‌های بسیار اسیدی، (۲) خطای قلیایی در محلول‌های شدیداً قلیایی، (۳) خطای ناشی از تفاوت بین قدرت یونی استاندارد‌های درجه‌بندی و محلول آنالیت، (۴) عدم قطعیت‌های مربوط به pH بافرهای استاندارد، (۵) پتانسیل‌های اتصال تکرارناپذیر، هنگامی که نمونه‌های با قدرت یونی کم اندازه‌گیری می‌شوند، و (۶) آب‌زدایی سطح الکترود کار.

۹-۱۸. خطای قلیایی هنگامی ایجاد می‌شود که الکترود شیشه‌ای برای اندازه‌گیری pH محلول‌هایی که مقادیر pH در گستره ۱۰ تا ۱۲ یا بزرگتر دارند، به کار رود. در حضور یون‌های قلیایی، سطح شیشه نه تنها به هیدروژن، بلکه به یون‌های قلیایی نیز حساس می‌شود. در نتیجه مقادیر pH کم حاصل می‌شود.

۱۱-۱۸. اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم pH، روشی توانمند است. یعنی، pH یک قطره از محلول با پنج لیتر از آن محلول، یکسان خواهد بود. اطلاعات حاصل از تیتراسیون پتانسیل سنجی وسیع است، به مقدار یون‌های هیدرونیوم در نمونه بستگی دارد.



$$pIO_3 = (E_{cell} - 0.110) / 0.0592 \quad \text{(ج)} \quad (د) \quad 3.11$$

۱۴-۱۸. SCE || SCN⁻(x M), AgSCN(sat'd) | Ag (الف)

SCE || SO₃²⁻(x M), Ag₂SO₃(sat'd) | Ag (ج)

pSCN = (E_{cell} + ۰٫۱۵۳) / ۰٫۰۵۹۲ (الف) ۱۵-۱۸

pSO₃ = ۲(E_{cell} - ۰٫۱۴۶) / ۰٫۰۵۹۲ (ج)

۱۶-۱۸. (الف) ۴٫۶۵ (ج) ۵٫۲۰

۱۷-۱۸. ۶٫۷۶

۱۹-۱۸. (الف) ۰٫۱۵۷ V (ب) -۰٫۰۲۶ V

۲۱-۱۸. (الف) pH = ۱۲٫۶۲۹ و $a_{H^+} = ۲٫۳۵ \times ۱۰^{-۱۳}$

(ب) pH = ۵٫۵۷۹ و $a_{H^+} = ۲٫۶۴ \times ۱۰^{-۶}$

(ج) برای قسمت (الف)، $a_{H^+} = ۲٫۱۷ \times ۱۰^{-۱۳}$ تا $۲٫۵۴ \times ۱۰^{-۱۳}$

برای قسمت (ب)، $a_{H^+} = ۲٫۴۴ \times ۱۰^{-۶}$ تا $۲٫۸۵ \times ۱۰^{-۶}$

۲۳-۱۸. $۲٫۰ \times ۱۰^{-۶}$

۲۵-۱۸. ۱۳۶ g HA/mol

۲۷-۱۸.

E vs. SCE,		E vs. SCE,		(الف)
V	mL واکنشگر	V	mL واکنشگر	
۰٫۶۶	۴۹٫۰۰	۰٫۵۸	۵٫۰۰	
۰٫۸۰	۵۰٫۰۰	۰٫۵۹	۱۰٫۰۰	
۱٫۱۰	۵۱٫۰۰	۰٫۶۰	۱۵٫۰۰	
۱٫۱۴	۵۵٫۰۰	۰٫۶۱	۲۵٫۰۰	
۱٫۱۵	۶۰٫۰۰	۰٫۶۲	۴۰٫۰۰	

فصل ۱۹

۱-۱۹. (الف) قطبش غلظتی حالتی است که در آن، جریان در یک سلول الکتروشیمیایی

به وسیله سرعتی که در آن واکنشگرها به سطح یکی یا هر دو الکترود آورده می‌شوند یا از آنها دور می‌شوند، محدود می‌شود. قطبش سینتیکی حالتی است که در آن، جریان در یک سلول الکتروشیمیایی به وسیله سرعتی که در آن الکترون‌ها بین سطوح الکترود و واکنش دهنده‌های موجود در محلول انتقال می‌یابند، محدود می‌شود. برای هر یک از دو نوع قطبش، دیگر جریان متناسب با پتانسیل سلول نیست.

(ج) هم کولن و هم فارادی واحدهای کمیت بار یا الکتریسیته‌اند. اولی، کمیت انتقال یافته توسط جریان یک آمپری در یک ثانیه است؛ دومی معادل ۹۶۴۹۵ کولن یا

یک مول الکترون است.

(ه) مدار برقکافت شامل یک الکتروود کار و یک الکتروود مقابل است. مدار کنترل پتانسیل اعمال شده را طوری تنظیم می کند که پتانسیل بین الکتروود کار و یک الکتروود مرجع در مدار کنترل، ثابت و در سطحی مطلوب باشد.

۲-۱۹. (الف) چگالی جریان برابر است با جریان در یک الکتروود تقسیم بر مساحت سطح آن الکتروود. معمولاً، واحد آن، آمپر بر سانتیمترمربع است.

(ج) تیتراسیون کولن سنجی یک روش الکتروشیمیایی است که در آن، جریان ثابتی با اندازه معلوم، واکنشگری را تولید می کند که با آنالیت واکنش می دهد. زمان لازم جهت تولید واکنشگر کافی برای کامل شدن واکنش اندازه گیری می شود.

(ه) بازده جریان معیاری از توافق بین تعداد فارادی جریان و تعداد مولهای واکنش دهنده اکسیده یا کاهیده در یک الکتروود کار است.

۳-۱۹. انتقال جرم در یک سلول الکتروشیمیایی از یک یا چند مورد زیر ناشی می شود:

(۱) نفوذ که ناشی از تفاوت غلظت بین سطح الکتروود و توده محلول است؛
(۲) مهاجرت که در نتیجه جاذبه یا دافعه الکتروستاتیک ایجاد می شود، و (۳) همرفت که از هم زدن، ارتعاش یا اختلاف دما ناشی می شود.

۵-۱۹. هم قطبش سینتیکی و هم قطبش غلظتی باعث می شوند تا پتانسیل سلول منفی تر از پتانسیل ترمودینامیکی شود. قطبش غلظتی از سرعت کندی که در آن واکنشگرها یا محصولات به سطوح الکتروود انتقال می یابند، یا از آنها دور می گردند ناشی می شود. قطبش سینتیکی از سرعت کند واکنشهای الکتروشیمیایی در سطح الکتروودها ناشی می شود.

۷-۱۹. با قطبش سینتیکی اغلب هنگامی برخورد می کنیم که محصول واکنش یک گاز است، به ویژه هنگامی که الکتروود یک فلز نرم مانند جیوه، روی یا مس باشد. این قطبش در دماهای پایین و چگالی جریان زیاد تحقق می یابد.

۹-۱۹. دما، چگالی جریان، کمپلکس شدن آنالیت و هم رسوبی یک گاز بر خواص فیزیکی یک رسوب در وزن سنجی الکتروشیمیایی تأثیر می گذارند.

۱۱-۱۹. (الف) آمپرپا وسیله ای است که جریان ثابتی را برای سلول برقکافت فراهم می کند.
(ب) پتانسیل پا، پتانسیل اعمال شده را طوری کنترل می کند که پتانسیل ثابتی بین الکتروود کار و یک الکتروود مرجع برقرار شود.

۱۳-۱۹. گونه تولید شده در الکتروود مقابل، در اثر واکنش دادن با محصول الکتروود کار، یک مزاحم بالقوه است.

۱۵-۱۹. (ب) $10^{16} \times 2 \times 6$ کاتیون

- ۱۶-۱۹. (الف) -0.738 V (ج) -0.337 V
- ۱۷-۱۹. -0.913 V
- ۱۹-۱۹. (الف) -0.676 V (ب) -0.36 V (ج) -1.54 V (د) -1.67 V
- ۲۱-۱۹. (الف) -0.94 V (ب) -0.35 V (ج) -2.09 V (د) -2.37 V
- ۲۳-۱۹. (الف) $[\text{BiO}^+] = 5 \times 10^{-28}$ (ب) 0.103 V
- ۲۵-۱۹. (الف) جداسازی ممکن نیست. (ب) جداسازی امکانپذیر است.
- (ج) 0.099 V تا 0.147 V
- ۲۶-۱۹. (الف) $\Delta E^\circ = 0.237\text{ V}$ (ج) $\Delta E^\circ = 0.395\text{ V}$
- (ه) $\Delta E^\circ = 0.118\text{ V}$ (ز) $\Delta E^\circ = 0.276\text{ V}$
- (ط) $\Delta E^\circ = 0.0789\text{ V}$
- ۲۷-۱۹. (الف) 28.4 دقیقه (ب) 9.47 دقیقه
- ۲۹-۱۹. 112 g/eq
- ۳۱-۱۹. 79.5 ppm CaCO_3
- ۳۳-۱۹. $4.06\% \text{ C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
- ۳۵-۱۹. $1.854\% \text{ CHCl}_3$ و $2.471\% \text{ CCl}_4$
- ۳۷-۱۹. $50.9\text{ }\mu\text{g C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

فصل ۲۰

- ۱-۲۰. (ب) فوتولوله، یک لوله خلاء مجهز به کاتد فوتو نشرکننده است. مقاومت این وسیله زیاد است و به پتانسیل 90 V یا بیشتر برای تولید یک فوتو جریان نیاز دارد. جریانها معمولاً آنقدر کوچک اند که به تقویت قابل ملاحظه ای قبل از اندازه گیری نیاز دارند. سلول فوتوولتایی شامل یک نیم رسانای حساس به نور است که بین دو الکترود، قرار گرفته است. هنگامی که تابش توسط لایه نیم رسانا جذب می شود، جریانی بین الکترودها برقرار می گردد. جریان معمولاً به حدی بزرگ است که می توان آن را مستقیماً با یک ریزآمپرسنج اندازه گیری کرد. مزایای فوتولوله، عبارت اند از حساسیت و گستره طول موج بیشتر و همچنین تکرارپذیری بهتر، مزایای فوتوسلول عبارت اند از سادگی، قیمت پایین و مقاوم بودن. علاوه بر این، به منبع توان خارجی یا مدار الکترونیکی پیچیده ای نیاز ندارد. با وجود این، استفاده از آن به تابش مرئی محدود می شود و همچنین از فرسودگی رنج می برد که در نتیجه آن خروجی الکتریکی به تدریج با زمان کاهش می یابد.
- (د) یک آشکارساز فوتونی هنگامی علامت الکتریکی تولید می کند که فوتونهای تابش

توسط سطح فوتو نشرکننده الکتروود جذب شوند. یک آشکارساز گرمایی به افزایش دمای ناشی از جذب تابش توسط سطح سیاه‌شده آشکارساز پاسخ می‌دهد. آشکارسازهای فوتونی معمولاً حساستر از آشکارسازهای گرمایی‌اند و کمتر تحت تأثیر مزاحمت ناشی از تغییرات دمای محیط قرار می‌گیرند.

۳-۲۰. فوتونهای ناحیه زیرقرمز طیف، انرژی کافی ندارند تا باعث فوتو نشرکنندگی کاتد یک لوله فوتو تکثیرکننده شوند.

۵-۲۰. لامپ تنگستن / هالوژن شامل مقدار کمی ید در محفظه کوآرتزی تخلیه‌شده‌ای است که یک رشته تنگستن در آن قرار دارد. ید عمر لامپ را زیاد می‌کند و اجازه می‌دهد تا در دماهای بالاتر عمل کند. ید با تنگستن گازی که از رشته متصاعد می‌شود ترکیب می‌گردد و باعث می‌شود تا فلز مجدداً رسوب کند و به این ترتیب به عمر لامپ می‌افزاید.

$$۶-۲۰. (الف) ۱۰^{۱۸} \times ۱۰^{۱۳} \text{ Hz} (ج) ۴۰۳۱۸ \times ۱۰^{۱۴} \text{ Hz} (ه) ۱۰^{۱۳} \times ۱۰^{۵۳} \text{ Hz}$$

$$۷-۲۰. (الف) ۲۵۲۸ \text{ cm} (ج) ۲۸۶ \text{ cm}$$

$$۹-۲۰. ۱۰^{۱۴} \times ۱۰^{۵۰} \text{ Hz تا } ۱۰^{۱۵} \times ۱۰^{۶۲} \text{ Hz}$$

$$۱۰^۳ \text{ cm}^{-۱} \times ۳۳۳ \text{ تا } ۱۰^۴ \text{ cm}^{-۱} \times ۵۴۱$$

$$۱۱-۲۰. ۱۳۶ \text{ cm و } ۱۰^{-۲۵} \times ۱۰^{۴۶}$$

$$۱۲-۲۰. (الف) ۴۳۶ \text{ nm}$$

فصل ۲۱

۱-۲۱. (الف) رنگساز، یک گروه عاملی آلی است که تابش را در نواحی مرئی / فرابنفش جذب می‌کند.

(ج) تابشی که متشکل از یک طول‌موج منفرد باشد، تکفام نامیده می‌شود.

(ه) طیف جذبی نمودار یک خاصیت طیفی (جذب، لگاریتم جذب، ضریب جذب، عبور) به عنوان محور عمودی و طول‌موج، عدد موجی یا فرکانس به عنوان محور افقی است.

۲-۲۱. (الف) جذب A و عبور T به وسیله معادله زیر با یکدیگر در ارتباط‌اند

$$A = -\log T = \log \frac{1}{T}$$

۴-۲۱. انحرافات از قانون بیر در نتیجه عدم استفاده از تابش تکفام، وجود تابش هرز، عدم قطعیت‌های تجربی در اندازه‌گیری مقادیر جذب پایین، برهم‌کنشهای مولکولی در جذب

بالا، تفکیک / تجمع وابسته به غلظت، تحقق می‌یابند.

۶-۲۱. محلول $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ آبی رنگ است، زیرا این یون تابش زرد را جذب می‌کند و تابش آبی را بدون تغییر عبور می‌دهد.

- ۸-۲۱. (الف) $\text{cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ (ج) $\text{cm}^{-1} \%^{-1}$
- ۹-۲۱. (الف) $T = ۶۷٫۳\%$ (ج) $T = ۳۰٫۲\%$
- $c = ۴٫۰۷ \times ۱۰^{-۵} \text{ M}$ $c_{\text{ppm}} = ۸٫۱۳ \text{ ppm}$
- $a = ۲٫۱۱ \times ۱۰^{-۲} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ $c_{\text{ppm}} = ۱۳٫۱ \text{ ppm}$
- $c = ۶٫۵۴ \times ۱۰^{-۵} \text{ M}$ $A = ۰٫۶۳۸$ (ه)
- $a = ۰٫۳۹۷ \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ $c_{\text{ppm}} = ۳۴۲ \text{ ppm}$
- $T = ۲۳٫۰\%$ $A = ۰٫۶۳۸$ (ه)
- $a = ۱٫۸۷ \times ۱۰^{-۲} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ $c_{\text{ppm}} = ۳۴۲ \text{ ppm}$
- $c = ۱٫۶۸ \times ۱۰^{-۴} \text{ M}$ $T = ۱۵٫۹\%$ (ز)
- $\varepsilon = ۳٫۱۷ \times ۱۰^۳ \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $a = ۰٫۱۵۸ \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- $A = ۱٫۲۸۱$ $c = ۲٫۶۲ \times ۱۰^{-۵} \text{ M}$ (ط)
- $a = ۰٫۴۸۹ \text{ ppm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $b = ۵٫۰۰ \text{ cm}$
- ۱۰-۲۱. (الف) $۸۸٫۹\%$ (ج) $۴۱٫۸\%$ (ه) $۳۲٫۷\%$
- ۱۱-۲۱. (الف) $۵۹۳٫۰$ (ج) $۴۸۴٫۰$ (ه) $۱۰۷٫۰$
- ۱۲-۲۱. (الف) $۷۹٫۱\%$ (ج) $۱۷٫۵\%$ (ه) $۱۰۷٫۰\%$
- ۱۳-۲۱. (الف) $۸۹۴٫۰$ (ج) $۷۸۵٫۰$ (ه) $۱۳۷٫۰$
- ۱۴-۲۱. $۱٫۸۰ \times ۱۰^۴ \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ۱۶-۲۱. (الف) $۱۷۵٫۰$ (ج) $۴۴٫۷\%$ و $۶۶٫۸\%$ (ه) $۰٫۴۷۶$
- ۱۷-۲۱. $۰٫۵۳۰$
- ۱۹-۲۱. (الف) $۵۹۰٫۰$ (ج) $۲۵٫۷\%$ (ه) ۲۵۰ cm
- ۲۰-۲۱. (الف) $۱٫۷۰ \times ۱۰^{-۵} \text{ M}$ (ج) ۲۵۰ cm

$A_{۱۰۰}$	$A_{۴۳۰}$	M ، شناسگر c
۱٫۰۶	۱٫۵۴	$۳٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰٫۷۷۷	۰٫۹۳۵	$۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰٫۴۵۵	۰٫۳۸۳	$۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰٫۲۶۱	۰٫۱۴۹	$۰٫۵۰۰ \times ۱۰^{-۴}$
۰٫۱۴۵	۰٫۰۵۶	$۰٫۲۵۰ \times ۱۰^{-۴}$

فصل ۲۲

۲۲-۲. حداقل، تابش نشر شده توسط منبع یک دستگاه تک پرتوی باید به اندازه کافی پایدار باشد تا تنظیم $T, 0\%$ و اندازه گیری T برای نمونه را ممکن سازد.

۲۲-۴. pH، غلظت الکترولیت، دما

۲۲-۶. $10^{-5} M$ تا $10^{-5} M$ $8.6 \times 10^{-5} M$

۲۲-۸. $10^{-5} M$ تا $10^{-4} M$ $1.2 \times 10^{-4} M$

۲۲-۱۰. (الف) $T = 26.1\%$ ، $A = 0.583$

(ج) $T = 68.2\%$ ، $A = 1.166$

۲۲-۱۱. (ب) 0.471 (د) 1.14%

۲۲-۱۴. قبل از نقطه هم‌ارزی، جذب به طور خطی کاهش می‌یابد و به محض عبور از نقطه هم‌ارزی، به مقدار ثابت تقریباً صفر می‌رسد.

۲۲-۱۶. Co 0.214%

۲۲-۱۸. (الف) Co $10^{-5} M$ $5.48 \times 10^{-5} M$ و Ni $10^{-4} M$ $3.1 \times 10^{-4} M$

(ج) Co $10^{-4} M$ $2.20 \times 10^{-4} M$ و Ni $10^{-5} M$ $4.41 \times 10^{-5} M$

۲۲-۲۱. (الف) 0.492 (ج) 0.190

۲۲-۲۲. (الف) 0.301 (ج) 0.491

۲۲-۲۳. برای محلول الف، $pH = 5.60$

برای محلول ج، $pH = 4.80$

۲۲-۲۴. (الف)

A	λ	A	λ	A	λ
0.123	585	0.490	470	0.414	420
0.114	595	0.321	510	0.510	445
0.103	610	0.170	550	0.513	450
0.082	650	0.139	570	0.513	455

۲۲-۲۶.

c_p, M	c_Q, M
2.08×10^{-4}	4.91×10^{-5}
8.37×10^{-5}	6.10×10^{-5}
2.11×10^{-4}	9.65×10^{-5}

(الف)

(ج)

(ه)

$$A_{\text{Fe}} = 0.0001008 (b) - 0.003949 c_{\text{Fe}} \quad ۲۷-۲۲$$

$$s_m = 1.1 \times 10^{-4} \text{ و } s_b = 2.7 \times 10^{-3} \quad (ج) \quad ۲۸-۲۲$$

درصد نسبی، s_c			
نتیجه ۱	نتیجه ۳	c_{Fe} ppm	
۲۸	۲۱	۳۶۵	(الف)
۶۱	۴۶	۱۷۵	(ج)
۰۲۷	۰۲۰	۳۸۳	(ه)

فصل ۲۳

۱-۲۳. (الف) فلوتورسانی فرایندی است که به وسیله آن یک اتم برانگیخته، با نشر تابش

الکترومغناطیسی به حالت آسایش برمی گردد.

(ج) تبدیل درونی، آسایش ناتابشی یک مولکول از پایین ترین تراز ارتعاشی یک

حالت الکترونی برانگیخته به بالاترین تراز ارتعاشی حالت الکترونی پایین تر است.

(ه) جابه جایی استوکس عبارت است از تفاوت بین طول موج تابش به کار رفته برای

برانگیختن فلوتورسانی و طول موج تابش نشر شده.

(ز) خودفرونشانی هنگامی تحقق می یابد که تابش فلوتورسانی یک مولکول آنالیت

برانگیخته توسط مولکولی آنالیت نابرانگیخته، جذب شود. این فرایند به شدت

فلوتورسانی منجر می شود.

۳-۲۳. ترکیباتی که نور فلوتورسانی نشر می کنند ساختارهایی دارند که سرعت آسایش

ناتابشی را آن قدر کند می کنند که فرصت وقوع فلوتورسانی ایجاد شود. ترکیباتی که نور

فلوتورسانی نشر نمی کنند، ساختارهایی دارند که آسایش سریع توسط فرایندهای

ناتابشی را ممکن می سازند.

۵-۲۳. شکل ۲۳-۸ را ببینید. یک فلوتورسانسج معمولاً متشکل از یک منبع نور، یک

صافی یا تکفامساز برای انتخاب طول موج برانگیختگی، یک ظرف نمونه، یک صافی نشری

یا تکفامساز و یک آشکارساز است. همچنین ممکن است یک آشکارساز مرجع برای

نظارت و تصحیح افت و خیزهای شدت منبع نور موجود باشد. نشر معمولاً با زاویه

قائم نسبت به تابش فرودی، آشکارسازی می شود تا علامت فلوتورسانی به ماکسیمم

برسد.

۷-۲۳. فلوتورسانسجهای صافی دار معمولاً در مقایسه با طیف فلوتورسانسجهای

حساس ترند، زیرا صافیها نسبت به تکفامسازها از شدت تابش بزرگتری برخوردارند.

آنها همچنین اجازه می دهند تا آشکارساز به نمونه نزدیکتر قرار داده شود، بنابراین، بزرگی علامت را افزایش می دهند.

۹-۲۳. (الف) برانگیختگی فلوئورسانسی معمولاً شامل انتقال یک الکترون به حالت ارتعاشی بالای یک حالت الکترونی بالاتر است. آسایش به یک حالت ارتعاشی پایین تر این حالت الکترونی، بسیار سریعتر از آسایش فلوئورسانسی صورت می گیرد. هنگامی که فلوئورسانسی تحقق می یابد، انتقال به یک حالت ارتعاشی بالای حالت پایه یا به یک حالت ارتعاشی بالای یک حالت الکترونی که روی حالت پایه قرار دارد، انجام می شود. چنین جهشهایی شامل انرژی کمتری در مقایسه با انرژی برانگیختگی است. بنابراین، طول موج تابش نوری بلندتر از طول موج برانگیختگی است.

(ب) برای طیف فلوئورسنسی، علامت تجزیه ای F با رابطه $F = 2.3 K' \epsilon bcP$ داده می شود. بزرگی F و بنابراین حساسیت را می توان با افزایش شدت منبع P یا حساسیت ترانسدیوسر افزایش داد.

برای طیف نورسنجی، علامت تجزیه ای A با رابطه $A = \log P_0 / P$ داده می شود. افزایش P_0 یا پاسخ آشکارساز به P با افزایش مشابهی در P همراه است. بنابراین، نه نسبت تغییر می کند و نه علامت تجزیه ای تغییر می یابد. در نتیجه، هیچ گونه بهبودی در حساسیت با چنین تغییراتی همراه نیست.

۱۰-۲۳. ۵۳۳ mg قرص / کینین

۱۲-۲۳. ۰.۱۷۰٪ وارفارین

۱۳-۲۳. (ج) $I_r = 224 c_{\text{NADH}} + 0.0700$ (د) $s_p = 0.186$ و $s_m = 0.340$

(و) $0.052 \mu \text{mol NADH} / \text{mL}$ (د) $0.540 \mu \text{mol NADH} / \text{mL}$

فصل ۲۴

۱-۲۴. در طیف بینی نشر اتمی، منبع تابش خود نمونه است. انرژی لازم برای برانگیختگی اتمهای آنالیت از شعله، کوره یا پلاسما تأمین می شود. علامت عبارت است از شدت اندازه گیری شده شعله در طول موج مورد نظر. در طیف بینی جذب اتمی، منبع تابش معمولاً یک منبع خطی مانند لامپ کاتدی توخالی است و علامت خروجی، جذب محاسبه شده از توان فرودی منبع و توان حاصل پس از عبور نور از میان نمونه اتمی شده در منبع داغ است.

۲-۲۴. (الف) اتمی کردن فرایندی است که در آن یک نمونه، معمولاً در حالت محلول، تبخیر و تجزیه می شود تا بخار اتمی تولید کند.

(ج) تعریض دوپلری عبارت است از افزایش در پهنای خطوط جذب یا نشر اتمی

ناشی از اثر دوپلری که در آن اتمهایی که به سمت آشکارساز حرکت می‌کنند طول موجهایی را جذب یا نشر می‌کنند که اندکی کوتاهتر از طول موجهای جذب یا نشر شده توسط اتمهایی است که با زاویه قائم نسبت به آشکارساز حرکت می‌کنند. این اثر برای اتمهایی که از آشکارساز دور می‌شوند، برعکس است.

(ه) پلاسما یک گاز رساناست که شامل غلظت زیادی از یونها و یا الکترونهاست.

(ز) بیرون‌پرانی فرایندی است که در آن اتمهای یک عنصر، توسط بمباران با جریانی از یونهای گاز بی‌اثر که توسط یک پتانسیل الکتریکی زیاد به سمت کاتد شتاب داده شده‌اند، از سطح کاتد بیرون پرانده می‌شوند.

(ط) تداخل طیفی هنگامی در طیف‌بینی اتمی رخ می‌دهد که پیک جذب یا نشر یک عنصر در ماتریس نمونه با نوار آنالیت همپوشانی کند.

(ک) یافر تابشی جسمی است که به مقدار اضافی زیاد هم به استانداردها و هم به نمونه‌ها در طیف‌بینی اتمی افزوده می‌شود تا از اثر قابل توجه وجود آن جسم در ماتریس نمونه بر نتایج جلوگیری کند.

(م) عامل حفاظتی در طیف‌بینی اتمی جسمی مانند EDTA یا ۸-هیدروکسی کینولین است که کمپلکسهای پایدار اما فرّاری با کاتیون آنالیت تشکیل می‌دهد و بنابراین، از تداخل آنیونهایی که با آنالیت، گونه‌های نافّر تشکیل می‌دهند جلوگیری می‌کند.

۳-۲۴ در طیف‌بینی نشر اتمی، علامت تجزیه‌ای توسط اتمها یا یونهای برانگیخته تولید می‌شود، در حالی که در جذب اتمی علامت از جذب توسط گونه‌های نابرانگیخته ناشی می‌شود. نوعاً، تعداد گونه‌ها چندین مرتبه بزرگی بیشتر از گونه‌های برانگیخته است. نسبت اتمهای نابرانگیخته به اتمهای برانگیخته در محیط داغ به‌طور نمایی با دما تغییر می‌کند. بنابراین یک تغییر کوچک در دما به تغییر بزرگی در تعداد اتمهای برانگیخته منجر می‌شود. با وجود این، تعداد اتمهای نابرانگیخته خیلی کم تغییر می‌کند، زیرا این اتمها به مقدار خیلی زیاد موجودند. بنابراین، طیف‌بینی نشری در مقایسه با طیف‌بینی جذبی به تغییرات دما حساستر است.

۵-۲۴ (الف) یون سولفات با Fe(III) کمپلکسهایی تشکیل می‌دهد که به راحتی اتمی نمی‌شوند. بنابراین غلظت اتمهای آهن در شعله در حضور یونهای سولفات کمتر است.

(ب) تداخل سولفات را می‌توان با روشهای زیر برطرف ساخت (۱) افزایش یک عامل رها ساز که با سولفات کمپلکسهایی تشکیل می‌دهد که از کمپلکسهای آهن پایدارترند، (۲) افزودن یک عامل حفاظتی مانند EDTA که با Fe(III) یک کمپلکس بسیار پایدار

اما فرار تشکیل می‌دهد و (۳) استفاده از شعله‌ای با دمای زیاد (استیلن / اکسیژن یا استیلن / نیتروژن اکسید).

۷-۲۴. ناخطی بودن از یونش اورانیم ناشی می‌شود که غلظت نسبی اتمهای اورانیم را کاهش می‌دهد. اتمهای فلزات قلیایی به سادگی یونیده می‌شوند و بنابراین غلظت زیادی از الکترون‌ها را تولید می‌کنند که از یونش اورانیم جلوگیری می‌کند.

۹-۲۴. 0.504 ppm Pb

۱۱-۲۴. (الف) منحنی A در برابر mL استاندارد (V_s) یک خط راست است. (ب) با نوآرایی قانون بیر خواهیم داشت

$$c_{Cr} = \frac{A}{ab} = \frac{A}{k}$$

غلظت کروم هر محلول با رابطه زیر داده می‌شود.

$$c_{Cr} = \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_t} = \frac{A}{k}$$

که c_x و c_s غلظتهای کروم در مجهول و استاندارد و V_x و V_s حجمهای استاندارد و مجهول هستند. $V_t = V_x + V_s$. با نوآرایی معادله بالا خواهیم داشت

$$A = kc_s \frac{V_s}{V_t} + kc_x \frac{V_x}{V_t}$$

(ج) معادله به دست آمده در قسمت (ب) را می‌توان به شکل $A = mV_s + b$ نوشت، که

$$m = \text{شیب} = \frac{kc_s}{V_t}$$

$$b = \text{عرض از مبدأ} = \frac{kc_x V_t}{x_t}$$

$$\frac{b}{m} = \frac{kc_x V_x / V_t}{kc_s / V_t} \quad (\text{د})$$

$$c_x = \frac{b}{m} \times \frac{c_s}{V_x}$$

$$b = 0.202 \text{ و } m = 8.81 \times 10^{-3} \quad (\text{ه})$$

$$V_s + 0.202 A = 8.81 \times 10^{-2}$$

$$s_b = 1.01 \times 10^{-3} \text{ و } s_m = 4.11 \times 10^{-5} \text{ (و)}$$

$$28.0 \text{ ppm Cr (ز)}$$

فصل ۲۵

۱-۲۵. عامل پوشاننده یک واکنشگر کمپلکس ساز است که به طور گزینشی با یک تعداد بیشتری از اجزای محلول واکنش می دهد تا از تداخل آنها در یک تجزیه جلوگیری کند.

۲-۲۵. تبادلگرهای یونی مصنوعی اسید قوی، گروههای سولفونیک اسیدی متصل به مولکولهای رزین دارند. تبادلگرهای اسیدی ضعیف گروههای عاملی کربوکسیلیک اسید به جای گروههای سولفونیک اسید دارند.

$$3-25. \text{ (الف) } 1.73 \times 10^{-2} \text{ M} \quad \text{(ب) } 6.40 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{(ج) } 2.06 \times 10^{-3} \text{ M} \quad \text{(د) } 6.89 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$5-25. \text{ (الف) } 75 \text{ mL} \quad \text{(ب) } 40 \text{ mL} \quad \text{(ج) } 22 \text{ mL}$$

$$7-25. \text{ (الف) } 18.0 \quad \text{(ب) } 7.56$$

$$9-25. \text{ (الف) } 1.53 \quad \text{(ب) } 0.0147, [HA]_{aq} = 0.0378, [A^-]_{aq} =$$

$$\text{(ج) } 9.7 \times 10^{-2}$$

$$11-25. \text{ (الف) } 12.4 \text{ meq Ca}^{2+}/\text{L} \quad \text{(ب) } 6.19 \times 10^2 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$$

۱۳-۲۵. ۱۷.۵۳ g NaCl را در حدود ۱۰۰ mL آب حل کنید، محلول را از ستون پر شده با یک رزین تبادل کاتیونی به شکل اسیدی آن عبور دهید. ستون را با چند میلی لیتر آب بشوید، مایع حاصل از محلول اصلی و محلولهای حاصل از شستشو را در یک بالن حجم سنجی ۲ لیتری جمع آوری کنید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

فصل ۲۶

۱-۲۶. (الف) شویش فرایندی است که در آن، گونه ها توسط افزایشهای حلال تازه از درون یک ستون کروماتوگرافی شسته می شوند.

(ج) فاز ساکن در یک ستون کروماتوگرافی، جامد یا مایعی است که در جای خود تثبیت می شود. سپس فاز متحرک از روی یا از درون فاز ساکن عبور می کند.

(ه) زمان بازداری برای یک آنالیت عبارت از فاصله زمانی بین تزریق آن به ستون و ظهور پیک آن در انتهای دیگر ستون است.

(ز) ضریب گزینش پذیری α یک ستون برای دو گونه با معادله $\alpha = K_B/K_A$ داده می شود که K_B نسبت تقسیم گونه قویتر نگه داشته شده B و K_A نسبت متناظر برای

ماده حل شده A است که با قدرت کمتری نگه داشته می شود.

۳-۲۶. در کروماتوگرافی گاز-مایع، فاز متحرک یک گاز است، در حالی که در کروماتوگرافی مایع-مایع، فاز متحرک یک مایع است.

۵-۲۶. تعداد بشقابکها در ستون را می توان با اندازه گیری زمان بازداری t_R و پهنای قاعده پیک آن تعیین کرد. سپس تعداد بشقابکهای N با معادله $N = 16 (t_R / W)^2$ داده می شود.

۶-۲۶.

پیک	N	(الف)
A	۲۷۷۵	
B	۲۴۷۲	
C	۲۳۶۳	
D	۲۵۲۳	

$$s_N = 0.2 \times 10^3$$

$$\bar{N} = 2.5 \times 10^3 \text{ (ب) بشقابک}$$

$$0.0097 \text{ cm (ج)}$$

۸-۲۶

پیک	K' (الف)	K (ب)
A	۰.۷۴	۰.۲
B	۳.۳	۲.۷
C	۳.۵	۳.۰
D	۶.۰	۵.۰

۹-۲۶. (الف) ۰.۷۲ (ب) ۱.۱ (ج) ۱.۰۸ cm (د) ۶۲ min

۱۰-۲۶. (الف) ۵.۲ (ب) ۲.۰ cm

۱۴-۲۶. (الف) $K'_1 = 4.3$ (ب) $K'_2 = 4.7$ (ج) $K'_3 = 6.1$ (د) $K'_4 = 19$

(ب) $K_1 = 14$ (ج) $K_2 = 15$ (د) $K_3 = 19$

(ج) $\alpha_{1,2} = 1.11$

۱۵-۲۶. (الف) $K'_M = 2.54$ (ب) $K'_N = 2.62$

(ب) $\alpha = 1.03$ (ج) بشقابک 8.1×10^4 (د) $1.8 \times 10^2 \text{ cm}$

(ه) ۹۱ min

فصل ۲۷

۲۷-۲. تزیق کند نمونه در کروماتوگرافی گازی به پهن شدگی نوار و تفکیک کمتر منجر می شود.
 ۲۷-۴. در برنامه ریزی دمایی، دمای ستون به طور خطی یا طی مراحل ضمن انجام شویس، افزایش می یابد. برنامه ریزی دمایی همان گونه که در شکل ۲۷-۷ ج نشان داده شده است، اغلب به جداسازیهای بهتر در زمانهای کوتاهتر منجر می شود.

۲۷-۵. N با افزایش کارایی ستون، زیاد می شود. H با افزایش کارایی ستون، کاهش می یابد.
 ۲۷-۷. در ستونهای لوله ای باز، فاز ساکن بر روی سطح داخلی یک لوله موئین نگه داشته می شود، در حالی که در ستونهای پر شده، فاز ساکن روی ذرات موجود در یک لوله شیشه ای یا فلزی نگهداری می شود. ستونهای لوله ای باز که فقط در کروماتوگرافی گازی و سیال فوق بحرانی کاربرد دارند، شامل تعداد بسیار زیادی بشقابک اند که جداسازیهای سریع گونه های را که ارتباط نزدیکی دارند، ممکن می سازند. عیب آنها ظرفیت کم نمونه است.
 ۲۷-۸. (الف) پاشش عبارت است از فرایند خارج کردن یک گاز حل شده از یک مایع با عبور یک گاز بی اثر از درون مایع.

(ج) در شویس تک توانی، ترکیب حلال در طول شویس ثابت نگه داشته می شود.
 (ز) پرکننده های فاز پیوندی گروه های آلی دارند که به طریق شیمیایی به ذرات سیلیس پیوند شده اند.

۲۷-۹. (الف) دی اتیل اتر، بنزن، n -هگزان

۲۷-۱۰. (الف) اتیل استات، دی متیل آمین، استیک اسید

۲۷-۱۱. در کروماتوگرافی جذب سطحی، جداسازیها براساس تعادل های جذب سطحی بین اجزای نمونه و یک سطح جامد قرار دارند. در کروماتوگرافی تقسیمی، جداسازیها براساس تعادل های توزیع بین دو مایع امتزاج ناپذیر استوار است.

۲۷-۱۳. صافی ژلی نوعی از کروماتوگرافی اندازه پردی است که در آن پرکننده ها، آب دوست و شوینده ها، آبی اند. این روش برای جدا کردن ترکیبات قطبی با وزن مولکولی زیاد مورد استفاده قرار می گیرد. کروماتوگرافی ژل - تراوا نوعی از کروماتوگرافی اندازه پردی است که در آن پرکننده ها آب گریز و شوینده ها غیرآبی اند. این روش برای جدا کردن گونه های ناقطبی با وزن مولکولی زیاد به کار می رود.

۲۷-۱۵.

مساحت پیک	% موجود
۱۶٫۴	۲۲٫۹
۴۵٫۲	۴۸٫۵
۳۰٫۲	۲۸٫۷

چاپ ششم اصول شیمی تجزیه متن خلاصه شده‌ای از کتاب مبانی شیمی تجزیه (از انتشارات مرکز نشر دانشگاهی) است. خوانندگان عمده این کتاب درسی دانشجویان رشته‌های پزشکی، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی، فنی و مهندسی‌اند که حضور آنها در شیمی تجزیه فقط به یک درس مقدماتی در یک نیمسال محدود می‌شود.

مطالب این کتاب هم جنبه‌های مبانی و هم عملی تجزیه شیمیایی را در بر می‌گیرد. سه فصل اول مقدمه‌ای بر رشته شیمی تجزیه و مروری بر استوکیومتری بنیادی و شیمی تعادلی است. سپس صحت، دقت و کاربردهای آماری در مورد برخورد با داده‌ها در فصلهای ۴ و ۵ بررسی می‌شود. فصل ۶ بازنگری خلاصه‌ای از نظریه و کاربرد روشهای وزن‌سنجی تجزیه در اختیار می‌گذارد. یک روش اسلوبمند برای حل مسائل تعادل‌های چندگانه و بررسی اثر الکترولیتها بر تعادلها در فصلهای ۷ و ۸ ارائه می‌شود. در فصلهای ۹ تا ۱۷ اصول نظری و عملی روشهای تیترسنجی تجزیه بررسی می‌شود. دو فصل بعدی به روشهای الکتروآنالیتیکی اختصاص یافته است. فصلهای ۲۰ تا ۲۴ مطالبی در روشهای طیف‌بینی مختلف تجزیه در اختیار می‌گذارند. در فصلهای ۲۵ تا ۲۷ جداسازیهای شیمیایی بررسی می‌شود که فصل ۲۵ به استخراج و تبادل یونی و فصلهای ۲۶ و ۲۷ به کروماتوگرافی اختصاص یافته است. در پایان، فصلهای ۲۸ و ۲۹ مباحث مربوط به وسایل و انجام عملیات تجزیه شیمیایی و روشهای کاری مبسوط برای انجام تجزیه‌های گوناگونی را در اختیار می‌گذارند.